

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 30. April 1931

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
C. TUBANDT, H. REINHOLD und GEORG LIEBOLD-Halle: Bipolare Leitung in festen Elektrolyten. (4. März 1931.)	225
C. CARIUS-Dortmund: Bildung von Ferrit während des Rostens von Eisen. Bemerkungen zu der Arbeit: „Über Ferroferrite“. I. Mitteilung: „Ferroferrite aus Ortho- und Metaferrihydroxyd“ von A. KRAUSE und J. TULECKI. (6. März 1931.)	254
GUSTAV F. HÜTTIG und BÉLA STEINER-Prag: Oxydhydrate und aktive Oxyde. XL. Das System Blei(II)oxyd/Wasser. Mit 2 Figuren im Text. (20. März 1931.)	257
AL. ST. COCOȘINSCHI-Cernăuți: Zur Autoxydation des Zinks. (8. März 1931.)	270
OTTO RUFF-Breslau: Zur Kenntnis des Stickstoff-3-fluorids. Mit 2 Figuren im Text. (1. März 1931.)	273
MORITZ KOHN-Wien: Einwirkung von Kaliumoxalat auf das Ferrocyan-kupfer. (20. Februar 1931.)	287
MORITZ KOHN-Wien: Das Verhalten des Berlinerblaus zu neutralen Tartaraten (20. Februar 1931.)	289
K. JABŁCZYŃSKI und J. MACZKOWSKA-Warschau: Die Vergiftung der Reaktionen in heterogenen Systemen. (14. März 1931.)	292
ALFONS KRAUSE und K. PILAWSKI-Posen: Über Silberferrite. I. Mitteilung: Silberferrite aus Ortho- und Meta-Ferrihydroxyd. (9. Februar 1931.)	301
P. A. THIESSEN und O. KOERNER-Göttingen: Bindungswärmen der Kieselhydrate. Mit 2 Figuren im Text. (16. März 1931.)	307
WILHELM BILTZ und OTTO RAHLFS-Hannover-Göttingen: Über Ammoniak-Gelatine. Mit 3 Figuren im Text. (21. März 1931.)	313
Berichtigung	320

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- W. KLEMM: Notiz über den Ausdehnungskoeffizienten des Galliums und das Produkt $\alpha \cdot T_s$ bei Elementen. (5. April 1931.)
- A. SAPPER und W. BILTZ: Über Molekular- und Atomvolumina. 31. Messungen von Tieftemperaturdichten einiger Elemente. (5. April 1931.)
- W. BILTZ und K. MEISEL: Über Molekular- und Atomvolumina. 32. Die Nullpunktsvolumina der Elemente. (5. April 1931.)
- K. MOERS: Methoden zur Reindarstellung hochschmelzender Carbide, Nitride und Boride. (12. April 1931.)
- Z. KARAOGLANOV und B. SARGOTSCHEW: Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. V. Einige Typen von Fällungsreaktionen. (13. April 1931.)
- G. F. HÜTTIG, O. KOSTELITZ und I. FEHÉR: Oxydhydrate und aktive Oxyde XLI. Über die Beziehungen zwischen der Vorgeschichte des Zinkoxydes und seinem katalytischen Wirkungsgrad bei dem Methanolzerfall. (14. April 1931.)
- G. F. HÜTTIG und W. NEUSCHUL: Oxydhydrate und aktive Oxyde. XLII. Über die Beziehungen zwischen der Vorgeschichte des Zinkoxydes und seinen Fähigkeiten als Adsorbens gegenüber organischen Farbstoffen. (14. April 1931.)
- B. GARRE und A. MÜLLER: Studien über Bleilegierungen. (14. April 1931.)
- H. GINSBERG: Zur Kolorimetrie kleiner Titanmengen. (18. April 1931.)
- R. HÖLTJE: Die jodometrische Bestimmung kleiner Zinn-Mengen. (21. April 1931.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Bipolare Leitung in festen Elektrolyten

Von C. TUBANDT, H. REINHOLD und GEORG LIEBOLD

Wie wir an zahlreichen Beispielen zeigten¹⁾, sind die festen Elektrolyte im allgemeinen unipolare Leiter, die ein-einwertigen sowie die ein-zweiwertigen Metallsalze Kationenleiter, die zwei-einwertigen Salze Anionenleiter. Im Sinne einer energetischen Betrachtungsweise, wie sie zuerst von H. BRAUNE²⁾ durchgeführt wurde, läßt sich das verschiedenartige Verhalten dieser beiden Gruppen fester Salze in der Weise beschreiben, daß die jeweils bewegliche Ionensorte zur Ablösung aus dem Gitterverband eines geringeren Energieaufwandes bedarf als die am Stromtransport praktisch nicht beteiligte Ionenart. Die zweiwertigen Ionen sind danach fester ins Gitter eingebaut als die einwertigen und bei gleicher Ladung die Anionen fester als die Kationen.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Deutung der Erscheinung ergibt sich, wie zuerst von A. REIS³⁾ hervorgehoben wurde, aus der Heranziehung der FAJANS'schen Deformationstheorie: Die stark deformierenden Kationen erfordern zur Abtrennung bzw. zum Platzwechsel einen geringeren Arbeitsaufwand als die stark deformierbaren Anionen. Die konsequente Durchführung dieses Gedankens führt zu dem Ergebnis, daß die Art der Elektrizitätsleitung in festen Salzen von den nämlichen Faktoren bedingt ist wie der Bau der Kristalle⁴⁾, also außer von der Ladung vom Mengenverhältnis, Größenverhältnis und von den Polarisationsseigenschaften der Kristallbausteine abhängt. Diese verschiedenen Faktoren können im einzelnen Falle in gleicher wie auch in verschiedener Richtung wirksam werden. Im Falle des Schwefelsilbers z. B. wirken höhere Wertigkeit

¹⁾ C. TUBANDT u. Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem.; Z. Elektrochem.; Z. phys. Chem., seit 1920.

²⁾ H. BRAUNE, Z. Elektrochem. **31** (1925), 576.

³⁾ A. REIS, Z. Physik **44** (1927), 353; vgl. auch G. v. HEVESY, Z. Elektrochem. **34** (1928), 463; A. SMEKAL, Z. Elektrochem. **34** (1928), 472; V. M. GOLDSCHMIDT, Z. Elektrochem. **34** (1928), 453; K. FAJANS, Z. Kristallographie **66** (1928), 321.

⁴⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze **7** u. **8**.

und stärkere Deformierbarkeit der Anionen gegenüber den stark polarisierenden Kationen gleichartig im Sinne einer Verfestigung der Schwefelionen im Kristallgitter. Bei der Mehrzahl der zwei-einwertigen Metallsalze MeX_2 dagegen überwiegt der Einfluß der höheren Ladung und des ungünstigen Mengenverhältnisses der Kationen, so daß hier trotz der stärkeren Polarisierbarkeit die Anionen bei der Leitung bevorzugt erscheinen.

Ganz im Sinne dieser Vorstellungen würde es nun aber auch liegen¹⁾, wenn sich Verbindungen auffinden ließen, wo eine so ausgesprochene Bevorzugung einer Ionenart vor der anderen, wie sie die Regel darstellt, nicht gegeben ist, wo in mit steigender Temperatur zunehmendem Maße auch die fester in das Gitter eingebaute Ionenart an der Leitung sich beteiligt. Schon mehrfach ist vermutet worden, daß solche Verbindungen sowohl unter den Salzen zweiwertiger Metalle mit einwertigen Anionen extrem hoher Deformierbarkeit wie auch bei den ein-einwertigen Salzen, deren Ionen in ihren Polarisationsseigenschaften sich nur wenig voneinander unterscheiden, anzutreffen sein könnten. In der Tat haben wir bei unseren systematischen Untersuchungen schon frühzeitig in beiden Gruppen von Salzen Vertreter dieser Art gefunden²⁾; aus der Gruppe der ein-einwertigen Salze gehören hierher alle bisher untersuchten Alkalihaloide bei höherer Temperatur, aus der Gruppe der zwei-einwertigen Salze das Bleijodid. Bei der weitgehenden Ähnlichkeit in Bau und Polarisationsseigenschaften der Kationen und Anionen bei den Alkalihaloiden und der sehr starken Polarisierbarkeit und der dadurch bedingten relativen Verfestigung der Jodionen im Falle des Bleijodids ist das Auftreten bipolarer Leitung gerade bei diesen Salzen im Sinne obiger Vorstellungen ohne weiteres verständlich.

Wir berichten im folgenden über unsere Beobachtungen am Natriumfluorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid und am Bleijodid. Die Untersuchungen wurden durchgeführt unter Verwendung von BaCl_2 bzw. PbCl_2 als „Schutzelektrolyten“. Da das BaCl_2 und die anderen Bariumhaloide wie bei der Untersuchung der Alkalihaloide auch bei der anderer Verbindungen bei hohen Temperaturen, wo andere von uns früher beschriebene Schutzelektrolyte versagen, beste Dienste zu leisten vermögen, sei eine etwas ausführlichere Beschreibung auch ihres Verhaltens bei der Stromleitung vorausgeschickt.

¹⁾ Vgl. z. B. A. REIS, Z. Physik **44** (1927), 353.

²⁾ C. TUBANDT, Z. Elektrochem. **34** (1928), 482.

Bariumhaloide

1. Bariumchlorid. Das Bariumchlorid ist einer der ersten reinen Stoffe, der zur Prüfung des FARADAY'schen Gesetzes bei festen Elektrolyten herangezogen wurde. Bei Versuchen mit in einem Nickeltiegel eingeschmolzenem Bariumchlorid — der Nickeltiegel diente zugleich als Anode, ein Kohlestab als Kathode — stellten HABER und TOLLOCZKO¹⁾ fest, daß bei Temperaturen zwischen 400° und 600° die Anode unter Bildung von Nickelchlorid, das in Form von gelben Kristallen in das feste Bariumchlorid hineinwächst, angegriffen wird, während das kathodisch entstehende Barium sich mit dem Bariumchlorid zu Bariumchlorür umsetzt, dessen Zersetzung mit Salzsäure bis zu 94% des bei quantitativer Stromausbeute zu erwartenden elektrochemischen Umsatzes lieferte. Es sei erwähnt, daß HABER und TOLLOCZKO im Anschluß an ihre Untersuchungen die Vermutung aussprachen, daß im festen Bariumchlorid wahrscheinlich nur die Bariumionen beweglich seien, jedoch sogleich hinzugefügt, daß diese Vermutung den Tatsachen nicht entspricht, das Bariumchlorid vielmehr wie auch die anderen Bariumhalogenide ein reiner Anionenleiter ist.

Wir legten, diesen älteren Beobachtungen entsprechend, unsere ersten Überführungsversuche so an, daß drei aus reinstem Bariumchlorid gepreßte Pastillen zwischen einer Platinkathode und einer Reinnickelanode mit einer Spannung von 220 Volt elektrolysiert wurden. Der Hygroskopizität des wasserfreien Bariumchlorids Rechnung tragend, wurden die gepreßten Pastillen vor der Wägung im geschlossenen Gefäß nochmals einer scharfen Trocknung unterworfen und diese Maßregel auch nach dem Zusammensetzen und Einbauen des Systems in ein von reinem Stickstoff durchströmtes Gefäß nochmals wiederholt, ehe der Strom eingeschaltet wurde. Ebenso wurde natürlich auch die Wägung aller Systemteile nach dem Versuch unter sorgfältigem Luftabschluß durchgeführt. Wir haben uns durch Blindversuche auch eingehend von der Wirksamkeit der getroffenen Maßregeln überzeugt.

Entsprechend den Angaben von HABER und TOLLOCZKO fanden wir das abgeschiedene Metall an der Kathode in ziemlich gleichmäßiger Schicht zu Bariumchlorür umgesetzt, meist jedoch nicht vollständig; besonders nach Durchgang größerer Strommengen war an der Kathode deutlich die Anwesenheit von metallischem Barium, durch eine Schicht von Bariumchlorür vom Bariumchlorid geschieden, feststellbar.

¹⁾ F. HABER u. ST. TOLLOCZKO, Z. anorg. Chem. 41 (1904), 407; Ann. Phys. 26 (1908), 928.

Eine Tendenz des Metalls bzw. Chlorürs, tiefer in den festen Elektrolyten hineinzuwachsen, wie das sonst meist beobachtet wird, war nicht zu erkennen. Die quantitative Bestimmung der Kathodenprodukte (Umsetzung mit verdünnter Salzsäure und Rücktitration des Überschusses) lieferte sehr verschiedene Resultate. Die Ursache davon ist darin zu suchen, daß das an der Kathode gebildete Barium bzw. Bariumchlorür sich in der benutzten Anordnung vor der Einwirkung des Stickstoffs und des anodisch freiwerdenden Chlors nicht schützen läßt, was zur Folge hat, daß einerseits (wegen des aufgenommenen Chlors) zu wenig, andererseits (infolge Bildung von Ammoniak aus dem durch Aufnahme von Stickstoff durch das metallische Barium entstandenen Bariumnitrid) zu viel Salzsäure bei deren Umsetzung mit den Kathodenprodukten verbraucht wird. Man kann dementsprechend sowohl nach der einen wie auch nach der anderen Seite liegende Abweichungen vom FARADAY'schen Gesetz erhalten. Da andererseits nach unseren Befunden auch die Nickelanode sich mit dem an ihr freiwerdenden Chlor kaum merklich umsetzt, können aus den Elektrodeneffekten zunächst keine sicheren quantitativen Schlüsse gezogen werden. Wohl aber ergaben sich solche ohne weiteres aus dem durch den Strom bewirkten Materietransport. Wie die in Tab. 1 angeführten Versuche 1 und 2 erkennen lassen, erfahren, mit Ausnahme der an der Kathode liegenden, die nach dem Erhitzen leicht und glatt wieder voneinander trennbaren BaCl_2 -Pastillen beim Stromdurchgang keine Gewichtsänderung. Es geht daraus hervor, daß, soweit elektrolytische Leitung vorliegt, diese ausschließlich durch die Chlorionen bewirkt wird. Zu beweisen bleibt nur noch, ob die Leitung rein elektrolytisch erfolgt. Versuche, diesen Beweis durch Anwendung angreifbarer Anoden wie Ag, Pb usw. zu erbringen, scheiterten, ganz abgesehen davon, daß die Leichtschmelzbarkeit der entstehenden Salze bzw. Salzgemische nur Untersuchungen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zuläßt, daran, daß die sich bildenden, viel besser als das BaCl_2 leitenden Salze sehr rasch in dünnen Fäden von der Anode zur Kathode durch das BaCl_2 hindurchwachsen — eine rapide Widerstandsabnahme läßt das Fortschreiten dieses Vorganges aufs deutlichste verfolgen — und schließlich, sobald die Fäden die Kathode erreichen, sogar rückwärts Metallfadenbildung herbeiführen.

Dagegen ist es möglich, zu einer eindeutigen Entscheidung zu gelangen, wenn man das BaCl_2 an der Kathoden- oder auch an der Anodenseite mit PbCl_2 kombiniert, wegen dessen niedriger Schmelz-

Tabelle 1
Bariumchlorid

Temperatur	400 °			600 °		
Stromstärke	0,2 mA			0,7 mA		
	Gewicht vor nach Stromdurchgang		Gewichts- änderung	Gewicht vor nach Stromdurchgang		Gewichts- änderung
Pt-Kathode .	0,2696	} 1,3271	(−0,0095)	0,2690	} 1,2109	(−0,0175)
BaCl ₂ -Zyl. I	1,0670			0,9594		
„ II	1,3654			0,9917		
„ III	1,5628			0,5080		
Ni-Anode . .	2,2901	2,2901	0,0000	0,2887	2,2887	0,0000
Ag im Coulo- meter . .		0,0619			0,1217	
Cl-Äquivalent			0,0203			0,0400

Temperatur	370 °			Temperatur .	370 °		
Stromstärke	0,2—0,3 mA			Stromstärke .	0,3 mA		
	Gewicht vor nach Stromdurchgang		Gewichts- änderung		Gewicht vor nach Stromdurchgang		Gewichts- änderung
Pt-Kathode	0,3011	} —	—	Pt-Kathode	0,2700	} 2,7833	(−0,073)
PbCl ₂ -Zyl. I	5,6760			BaCl ₂ -Zyl. I	2,5206		
„ II	2,6760			„ II	0,8893		
„ III	2,8114			„ III	1,7689		
BaCl ₂ -Zyl. I	2,4349	2,4348	−0,0001	PbCl ₂ -Zyl. I	1,6843	} 3,4532	0,0000
„ II	2,1245	} 2,4860	0,0000	„ II	1,5210		
Pt-Anode .	0,3615			Pt-Anode	0,3593	} 1,8803	0,0000
Ag im Coulo- meter		0,0597		Ag im Coulo- meter		0,0419	
Cl-Äquivalent			0,0196	Cl-Äquivalent			0,0138

temperatur (498°) freilich nur für ein begrenztes Temperaturgebiet. Da PbCl₂ bis zu Temperaturen in der Nähe seines Schmelzpunktes einen reinen Anionenleiter darstellt (vgl. weiter unten), so müssen in dieser Kombination, reine Anionenleitung auch für das BaCl₂ angenommen, alle Pastillen, soweit sie nicht von der kathodischen Bleiabscheidung berührt werden, ihr Gewicht beim Stromdurchgang unverändert beibehalten, weil jedem Zylinder von der Kathodenseite ebensoviel Cl-Ionen zugeführt werden, als ihn an der anderen Seite verlassen. Das ist, wie die Versuche 3 und 4 zeigen, bei beiden Kombinationen der Fall. Es ist damit bewiesen, daß das BaCl₂ bei Temperaturen bis 700° ein reiner Anionenleiter ist (vgl. hierzu auch die beiden folgenden Abschnitte).

2. Bariumbromid. Reines, völlig trockenes Bariumbromid läßt sich im Gegensatz zum Chlorid nur sehr schwer zu haltbaren Pastillen zusammenpressen; es gelingt mit mäßigem Druck leichter, als mit sehr hohen Drucken, bei denen die Zylinder regelmäßig beim Herauspressen aus der Form zersplittern.

In gleicher Anordnung wie beim Chlorid angestellte Überführungsversuche führen zu ganz analogen Erscheinungen und Ergebnissen wie dort. Viel leichter gelangt man zum Ziel, wenn man, wie bei den in Tabelle 2 angeführten Versuchen geschehen, das BaBr_2 an der Kathoden- oder auch an der Anodenseite mit BaCl_2 kombiniert.

Tabelle 2
Bariumbromid (und Bariumchlorid)

Temperatur .	395 °			Temperatur .	420 °		
Stromstärke .	0,3—0,4 mA			Stromstärke .	0,3—0,6 mA		
	Gewicht vor nach Stromdurchgang		Gewichts- änderung		Gewicht vor nach Stromdurchgang		Gewichts- änderung
Pt-Kathode	0,2657	} 2,2097	(-0,0082)	Pt-Kathode	0,2563	} 1,3781	(-0,0183)
BaCl_2 -Zyl. I	1,9522			BaCl_2 -Zyl. I	1,1401		
„ II	1,4712	1,4716	+0,0004	BaBr_2 -Zyl. I	1,6376	1,5891	-0,0485
BaBr_2 -Zyl. I	2,0035	1,9769	-0,0266	„ II	1,3604	1,3604	0,0000
„ II	1,6273	1,6273	0,0000	„ III	1,3407	1,3407	0,0000
„ III	0,9921	} 1,3471	+0,0001	BaCl_2 -Zyl. II	1,2416	1,2899	+0,0483
Pt-Anode	0,3549			„ III	0,7436	} 1,0896	0,0000
				Pt-Anode	0,3460		
Ag im Coulo- meter		0,0645				0,1174	
Br-Äquival.		0,0478				0,0870	
Cl-Äquivalent		0,0212				0,0386	
Br-Cl			0,0266				0,0484

Wie man sieht, hat in Versuch 1 der Bromidzylinder I eine Gewichtsabnahme erfahren, die genau gleich ist der Differenz aus dem Brom- und dem Chloräquivalent des im Coulometer abgeschiedenen Silbers. BaCl_2 II sowie BaBr_2 II und BaBr_2 III sind dagegen in ihrem Gewicht unverändert. Durch BaCl_2 II ist also die dem Strom äquivalente Menge von Chlorionen, durch BaBr_2 II und III die äquivalente Menge Bromionen hindurch gewandert. In Versuch 2 hat entsprechend der Einwanderung von Chlor- und Abwanderung von Bromionen der Bariumbromidzylinder I wieder um die Gewichts-differenz von Brom- und Chloräquivalent abgenommen, BaCl_2 II, in welchen umgekehrt Brom ein-, Chlor abgewandert ist, um eben diese Differenz zugenommen, während durch die unverändert gebliebenen Bromidzylinder BaBr_2 II und BaBr_2 III die dem Strom

äquivalente Menge Brom, durch den unveränderten BaCl_2 III-Zylinder die äquivalente Menge Chlor hindurchgewandert ist. Es ist damit für beide Verbindungen, BaBr_2 und BaCl_2 , der strenge Beweis für die Gültigkeit des FARADAY'schen Gesetzes wie auch für das Vorliegen reiner Anionenleitung erbracht.

3. Bariumfluorid. Die Untersuchung des BaF_2 gestaltete sich außerordentlich schwierig dadurch, daß es erst nach vielen vergeblichen Versuchen gelang, die Substanz zu genügend haltbaren Pastillen zusammenzupressen. Es möchte fast als ein Zufall erscheinen, daß wir schließlich ein Produkt in die Hände bekamen, aus dem sich wenigstens einige Pastillen formen ließen, die zu Überführungsmessungen brauchbar waren. Für sich selbst untersucht, verhielt sich das BaF_2 ganz ähnlich wie BaCl_2 und BaBr_2 ; an der Kathodenseite mit BaCl_2 kombiniert, ließ es sich jedoch mit aller Schärfe als reiner Anionenleiter charakterisieren. Beistehend ein bei 530° ausgeführter Versuch, der dies in ganz analoger Weise, wie beim BaBr_2 ausgeführt, einwandfrei zum Ausdruck bringt.

Tabelle 3
Bariumfluorid (und Bariumchlorid)

Temperatur	530 ° C			
Stromstärke	0,3—0,8 mA			
	Gewicht vor nach Stromdurchgang		Gewichts- änderung	
Pt-Kathode	0,2555	}	1,8529	(— 0,0153)
BaCl ₂ -Zylinder I . .	1,6127			
„ II . .	0,9224		0,9224	0,0000
BaF ₂ -Zylinder I . .	0,8385		0,8549	+ 0,0164
„ II . .	1,5127	}	1,8580	+ 0,0002
Pt-Anode	0,3451			
Ag im Coulometer .			0,1062	
Cl-Äquivalent . . .			0,0349	
F-Äquivalent . . .			0,0187	
Cl-F				0,0162

Alkalihaloide

1. Natriumfluorid. Die aus der reinen feinkristallinen Substanz gepreßten undurchsichtigen rein weißen Pastillen lassen sich sehr leicht mechanisch behandeln. Beim Liegen an der Luft wie auch beim starken Erhitzen bleiben sie völlig gewichtskonstant. Trotz der an der Berührungsfläche zweier aneinander gepreßter Pastillen nach längerem Erhitzen deutlich sichtbaren Rekristallisation lassen

sie sich, auch nach längerem Stromdurchgang, leicht und ohne merkliche Veränderung ihres Gewichts wieder voneinander trennen.

Im Gegensatz zum NaCl und KCl lassen sie nur geringe Neigung des kathodisch sich abscheidenden Metalls zur Fadenbildung erkennen. Beim Arbeiten in reiner Stickstoffatmosphäre scheidet sich die Hauptmasse des Metalls in zusammenhängender Schicht an der Kathode ab; nur geringe Mengen dringen in die Salzmasse ein, in der sie sich nach allen Seiten hin, ohne besondere Bevorzugung der Richtung nach der Anode hin, verbreiten. Es bereitet infolgedessen keine Schwierigkeiten, bei den Überführungsmessungen ganz ohne Schutz-elektrolyten auszukommen. Man kann im Gegenteil das Natriumfluorid selbst sehr gut bei der Untersuchung anderer Verbindungen als Schutz-elektrolyt verwenden, wegen seiner geringen Leitfähigkeit allerdings erst bei höheren Temperaturen, etwa von 550° aufwärts. Weniger günstig liegen die Verhältnisse, wenn in CO₂-Atmosphäre gearbeitet wird; der in diesem Falle an der Kathode sich vollziehende chemische Umsatz hat ein beschleunigtes Vordringen einzelner Dendriten nach der Anode hin zur Folge; bei entsprechender Beschränkung der durchgeleiteten Strommenge bleibt jedoch auch in diesem Falle ein Schutz-elektrolyt entbehrlich.

Die Überführungsmessungen konnten dementsprechend in der einfachen Anordnung von drei, oder auch mehr, zwischen Platin-elektroden aneinandergepreßten NaF-Zylindern durchgeführt werden. Sie lassen, wie Kontrollversuche zeigten, nichts an Genauigkeit ihrer Resultate zu wünschen übrig. In Tabelle 4 ist ein solcher Versuch beispielsweise wiedergegeben; die völlige Unverändertheit der beiden Mittelzylinder bürgt für seinen störungsfreien Ablauf.

Die Überführungszahlen ergeben sich am einfachsten und genauesten aus der Gewichtsänderung, die der Anoden-NaF-Zylinder beim Stromdurchgang erfährt.¹⁾ Wäre das NaF ein reiner Kationen-leiter, so müßte sich das Gewicht dieses Zylinders um das NaF-Äquivalent der durchgeflossenen Strommenge vermindern, wäre es ein reiner Anionenleiter, so müßte das Gewicht unverändert sein. Tatsächlich gefunden wird eine Gewichtsabnahme, die merklich hinter dem NaF-Äquivalent zurückbleibt. Es folgt daraus, daß entweder beide Ionen des NaF sich am Stromtransport beteiligen oder

¹⁾ Eine glatte Platinanode wird durch das sich daran entwickelnde Fluor nur wenig, manchmal gar nicht angegriffen. Der dabei entstehende, immer nur Bruchteile eines Milligramms betragende „Anodenstaub“ ließ sich als reines Platinschwarz charakterisieren.

ein Teil des Stromes durch Elektronen geleitet wird, wovon sich letztere Möglichkeit, wie gleich zu zeigen sein wird, leicht als nicht zutreffend nachweisen läßt.¹⁾

Die Überföhrungszahlen ergeben sich über $x - y = m + (F)$ zu

$$n_{\text{Na}} = \frac{\text{Na}}{\text{NaF}} \cdot \frac{m}{(\text{Na})}; \quad n_{\text{F}} = \frac{\text{F}}{\text{NaF}} \frac{(\text{NaF}) + m}{(\text{F})}$$

(x = durch den Querschnitt gewandert: Na-Ionenmenge; y = gewanderte F-Ionenmenge; m = Gewichtsänderung des Anoden-NaF-Zylinders; (F) , (Na) , (NaF) = Äquivalente der Gesamtstrommenge; F , Na , NaF = Atom- bzw. Molekulargewichte.)

Tabelle 4
Natriumfluorid

Temperatur	600 °		
Stromstärke	1,8 mA		
	Gewicht vor nach dem Versuch		Gewichts- änderung
Pt-Kathode	0,3541	—	—
NaF-Zylinder I . .	1,0091	—	—
„ II . .	1,0391	1,0391	0,0000
„ III . .	1,6529	1,6529	0,0000
„ IV . .	0,6857	0,6715	—0,0142
Pt-Anode	0,4078	0,4078	0,0000
Ag im Coulometer .	0,0398		
Na-Äquivalent . . .	0,00848		
F-Äquivalent	0,00701		
NaF-Äquivalent . .			0,01549

Überföhrungszahlen: $n_{\text{Na}} = 0,916$
 $n_{\text{F}} = 0,084$

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Überföhrungsmessungen bei verschiedenen Temperaturen (550—625°) zusammengestellt; oberhalb 625° sind infolge festen Zusammenbackens der NaF-Zylinder sichere Messungen nicht mehr durchföhrbar.

Bei Temperaturen bis 550° ist NaF praktisch ein reiner Kationenleiter. Bei höheren Temperaturen erlangt dann aber auch das Anion eine deutlich nachweisbare Beweglichkeit, die mit steigender

¹⁾ Wir haben, um völlig sicher zu gehen, auch besonders geprüft, daß die gefundene Differenz nicht etwa durch mangelhafte Wirkung der zur Isolation des Systems benutzten Glimmerscheiben hervorgerufen wird. Daß diese Isolierung ihre Aufgabe voll erfüllt, geht übrfgens auch schon aus den bei gleich hohen Temperaturen mit BaCl_2 (vgl. oben) ausgeföhrten Versuchen hervor.

Temperatur ganz regelmäßig ziemlich rasch zunimmt, so daß bei 625°, der höchsten Temperatur, bei der noch exakte Überführungsmessungen möglich sind, bereits eine Überführungszahl von etwa 0,14 erreicht wird. Man wird schließen dürfen, daß den Fluorionen auch unterhalb 550° bereits eine gewisse Beweglichkeit und damit eine, auf direktem Wege zwar unmeßbar kleine, aber von Null verschiedene Überführungszahl zukommt.

Tabelle 5
Überführungszahlen des NaF

Temperatur in ° C	Stromstärke in mA	Coulometer Silber in g	Gewichtsänd. d. Anodenzylinders	Überführungszahlen	
				n_{Na}	n_{F}
550	0,4	0,0196	— 0,0076	0,995	0,004
560	0,8	0,0396	— 0,0153	0,992	0,008
570	0,7	0,0262	— 0,0099	0,971	0,029
585	1,0	0,0297	— 0,0109	0,943	0,057
600	1,8	0,0398	— 0,0142	0,916	0,084
605	1,9	0,0232	— 0,0082	0,908	0,092
615	1,5	0,0471	— 0,0164	0,894	0,106
625	2,5	0,0382	— 0,0128	0,861	0,139

Es bleibt noch übrig, den Nachweis zu erbringen, daß das Zurückbleiben der Gewichtsänderung des Anoden-NaF-Zylinders, auf die die vorstehende Berechnung der Überführungszahlen sich gründet, tatsächlich durch die Beteiligung beider Ionensorten am Stromtransport und nicht etwa dadurch verursacht wird, daß mit steigender Temperatur im NaF sich neben der elektrolytischen metallische Leitung entwickelt, die hinsichtlich der Gewichtsänderung des Zylinders zum gleichen Ergebnis führen müßte.¹⁾ Dieser Nachweis läßt sich am einfachsten und sichersten dadurch führen, daß man das NaF an beiden Seiten mit einem anderen festen Elektrolyten kombiniert. Wir wählten hierzu die Kombination mit Natrium- und Bariumchlorid in der durch den Versuch in Tabelle 6 dargestellten Anordnung²⁾.

Wäre NaF ein gemischter Leiter, so müßte es mit der elektronischen Komponente seines Leitvermögens in dieser Kombination als Zwischenleiter wirken: An dem Kontakt NaCl(I)NaF(I) müßte eine dem elektronisch geleiteten Stromteil äquivalente Menge Halogen

¹⁾ Vgl. das Verhalten des gemischt leitenden $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, C. TUBANDT, S. EGGERT u. G. SCHIBBE, Z. anorg. u. allg. Chem. **117** (1921), 16; C. TUBANDT u. H. REINHOLD, Z. anorg. u. allg. Chem. **160** (1927), 227.

²⁾ Der eutektische Schmelzpunkt des Salzpaares NaF-NaCl liegt bei 675°, der des Salzpaares NaCl-BaCl₂ bei 654°.

Tabelle 6
Natriumfluorid

Temperatur		600 °				
Stromstärke		0,8 mA				
		Gewicht vor nach dem Versuch		Gewichtsänderung unkorr. korr.		Korrektur
Pt-Kathode . . .		0,3722	—	—	—	—
BaCl ₂ -Zylinder	I	1,0222	—	—	—	—
„	II	0,6459	0,6459	0,0000	0,0000	—
„	III	0,6955	1,6134	+ 0,0386	+ 0,0380	— 0,0006
I { NaCl-Zylinder	I	0,2369				
NaF-Zylinder	I	0,6397				
„	II	0,5168	0,5174	+ 0,0006	0,0000	— 0,0006
„	III	0,5816	0,5822	+ 0,0006	0,0000	— 0,0006
„	IV	0,5108	1,2770	— 0,0375	— 0,0380	— 0,0005
II { NaCl-Zylinder	II	0,2373				
BaCl ₂ -Zylinder	IV	0,5664				
„	V	0,5311	0,5311	0,0000	—	—
Pt-Anode		0,3025	0,3025	0,0000	—	—
Gesamtgewicht von BaCl ₂ III-BaClIV ₂ .		3,9877	3,9900	+ 0,0023	—	— 0,0023
Ag im Coulometer . . .		0,0750				
Na-Äquivalent		0,01599				
F-Äquivalent		0,01321				
Cl-Äquivalent		0,02465				
NaCl-Äquivalent		0,04064				
Überführungszahlen ¹⁾ : $n_{\text{Na}} = 0,910$						
$n_{\text{F}} = 0,090$						

frei werden, der Systemteil I also eine entsprechende Gewichtsverminderung erfahren, während an dem Kontakt NaF IV/NaCl II die äquivalente Menge von metallischem Natrium abgeschieden, im NaCl II sichtbar und nach dessen Auflösung an alkalischer Reaktion erkennbar werden müßte. Der Versuch ließ von diesen Erscheinungen nicht das mindeste erkennen. Metallische Leitung ist damit ausgeschlossen. Freilich ist es nicht möglich, den Versuch streng quantitativ durchzuführen. Es läßt sich nicht verhindern, daß das an der Anode frei werdende Chlor z. T. auf das NaF chemisch einwirkt, die NaF-Zylinder — auch die Mittelzylinder NaF II und NaF III, die ohne diese Einwirkung in jedem Falle konstant bleiben müßten — und damit das Gesamtsystem (von BaCl₂ II bis Pt-Anode) eine merkliche Gewichtszunahme erleiden. Bringt man dafür an den Gewichten der NaF-Zylinder eine kleine, sich ganz ungezwungen aus den Gewichtsänderungen der Mittelzylinder ergebende Korrektur an, so

¹⁾ Berechnet aus der Gewichtsänderung von Systemteil I oder II.

erhält man auch bei diesen Versuchen für die Überföhrungszahlen Werte, die mit den oben gefundenen sehr gut übereinstimmen. Die Teilnahme beider Ionenarten an der Stromleitung und die angegebenen Werte der Überföhrungszahlen und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur können danach als hinreichend sichergestellt angesehen werden.

2. Natriumchlorid. Da das NaCl sowohl in Gestalt von Preßkörpern als auch von natürlichen Kristallen bei der Elektrolyse eine stark ausgeprägte Neigung zur Metallfadenbildung besitzt, sind störungsfreie Überföhrungsmessungen mit Sicherheit nur mit Hilfe eines Schutzelektrolyten durchzuführen.¹⁾ Als solcher hat sich namentlich das Bariumchlorid (vgl. oben) ausgezeichnet bewährt. Durch diese Kombination wird zwar die Höchsttemperatur, bei der Untersuchungen noch durchführbar sind, von vornherein auf 654°, den eutektischen Schmelzpunkt des Salzpaares NaCl-BaCl₂, herabgesetzt; da aber bei Temperaturen oberhalb 650° Preßkörper wie auch natürliche Kristalle von NaCl so fest zusammenbacken, daß eine glatte Trennung und damit Überföhrungsmessungen nach unserer Wägemethode ohnehin unmöglich werden, so bringt diese Maßnahme keinerlei Einengung der Meßmöglichkeiten mit sich. Bis dahin lassen trotz schon bei viel niedrigerer Temperatur beginnender Rekristallisation des NaCl die Salzzylinder sich nach der Elektrolyse wieder leicht und völlig glatt voneinander trennen. Es macht dabei auch keinen Unterschied, ob man Preßkörper oder mit frischen Spaltflächen versehene Kristallplatten verwendet.

Wir beschränken uns im folgenden der Platzersparnis wegen wieder darauf, nur zwei charakteristische Versuche, bei denen das NaCl nicht nur an der Kathoden-, sondern auch an der Anodenseite mit BaCl₂ kombiniert wurde, im einzelnen aufzuführen (Tabelle 7). Die Ergebnisse sämtlicher bei Temperaturen zwischen 400 und 625° durchgeführter Versuche sind in den Tabellen 8—10 zusammengefaßt. Die darin aufgeführten Zahlen sind Mittelwerte aus je 2—5 mit demselben Präparat vorgenommenen und in ihren Ergebnissen nur bis einige Zehntel Prozent voneinander abweichenden Einzelversuchen.

¹⁾ Überföhrungsversuche an natürlichen Steinsalzkristallen ohne Verwendung eines Schutzelektrolyten sind ungefähr gleichzeitig mit unseren Untersuchungen von D. v. SEELEN, Z. Physik **29** (1924), 125; und von P. LUKIRSKY, S. SČUKAREFF u. O. TRAPESNIKOFF, Z. Physik **31** (1925), 524; später mit Pastillen von T. E. PHIPPS u. R. T. LESLIE, Journ. Am. chem. Soc. **50** (1928), 2412; und neuerdings auch von A. JOFFÉ, Z. Physik **62** (1930), 730; und von W. JOST u. H. SCHWEITZER, Z. phys. Chem. **10** (1930), 159, ausgeführt worden.

Tabelle 7
Natriumchlorid

Temperatur . .	425 °			Temperatur . .	580 °		
Stromstärke . .	0,1 mA			Stromstärke . .	0,5 mA		
	Gewicht vor nach dem Versuch		Gew.- änderung		Gewicht vor nach dem Versuch		Gew.- änderung
Pt-Kathode . .	0,3770	—	—	Pt-Kathode . .	1,3966	—	—
BaCl ₂ -Zyl. I	1,1915	—	—	BaCl ₂ -Zyl. I	1,0968	1,0968	0,0000
„ II	0,6653	0,6653	0,0000	„ II	1,0968	1,0968	0,0000
I { „ III	0,6332	1,0304	+0,0198	I { „ III	1,6142	1,6745	+0,0603
NaCl-Zyl. I	0,3774			NaCl-Zyl. I	0,8162	0,8161	—0,0001
„ II	0,2589	0,2589	0,0000	„ II	1,6497	1,5893	—0,0604
II { „ III	0,4164	0,8891	—0,0198	II { „ III	1,2696	1,2696	0,0000
BaCl ₂ -Zyl. IV	0,4925			BaCl ₂ -Zyl. IV	1,3974	1,3974	0,0000
„ V	0,7262	0,7262	0,0000	„ V			
„ VI	—	—	—	„ VI			
Pt-Anode . . .	0,3032	0,3032	0,0000	Pt-Anode . . .			
Ag im Coulometer	0,0365			Ag im Coulometer	0,1210		
Na-Äquivalent	0,00778			Na-Äquivalent	0,02579		
Cl-Äquivalent	0,01200			Cl-Äquivalent	0,03977		
NaCl-Äquivalent	0,01978			NaCl-Äquivalent	0,06556		
Überführungszahlen: $n_{Na}=1,00$; $n_{Cl}=0,00$				Überführungszahlen: $n_{Na}=0,920$; $n_{Cl}=0,080$			

Durch die völlige Gewichtskonstanz der BaCl₂-Mittelzylinder (II und V) und des NaCl-Mittelzylinders II sowie die Übereinstimmung der Gewichtsänderung der beiden mit I und II bezeichneten Systemteile (vgl. die beiden in Tabelle 7 angeführten Versuche) ist der störungsfreie Ablauf der Elektrolyse während der ganzen Versuchsdauer gewährleistet. Die völlig übereinstimmenden Gewichtsänderungen der beiden Systemteile sind zugleich der sicherste Ausdruck für die Zuverlässigkeit der sich daraus berechnenden Überführungszahlen des NaCl; sie schließen neben der Gewichtskonstanz des ganzen Systems von BaCl₂ II bis zur Anode und dem Ausbleiben jeder Spur von alkalischer Reaktion am Kontakt NaCl III/BaCl₂ IV (Ba-Abscheidung) des weiteren auch die Möglichkeit aus, daß ein Teil des Stromes im NaCl metallisch geleitet sein könnte.

Wäre NaCl wie das BaCl₂ ein reiner Anionenleiter, so müßten, da dann durch sämtliche Querschnitte die dem Gesamtstrom äquivalente Cl-Ionenmenge hindurchwandern würde, die beiden Systemteile I und II in ihrem Gewicht unverändert bleiben; wäre es ein reiner Kationenleiter, so müßte Teil I, in den vom Bariumchlorid Chlor und vom Natriumchlorid Natrium einwandern würde, um das NaCl-Äquivalent des Stromes zunehmen, Teil II, bei dem das Umgekehrte geschehen müßte, um eben diesen Betrag abnehmen. Dies

letztere ist bei niedrigen Temperaturen (vgl. den Versuch bei 425° in Tabelle 7) in der Tat sehr genau der Fall¹⁾: NaCl ist bei diesen Temperaturen praktisch ein reiner Kationenleiter. Das ändert sich mit steigender Temperatur jedoch sehr bald; die Gewichtsänderungen beider Systemteile bleiben immer mehr hinter dem NaCl-Äquivalent des Stromes zurück, was nichts anderes bedeuten kann, als daß bei höheren Temperaturen im NaCl neben dem Natriumion auch das Cl-Ion merkliche Beweglichkeit erlangt, ein mit der Temperatur stetig zunehmender Teil des Stromes durch dieses überführt wird. Die Überführungszahlen ergeben sich bei der gewählten Versuchsanordnung aus den gemessenen Gewichtsänderungen von Systemteil I und II in ganz analoger Weise, wie beim NaF angegeben wurde. Ihre Abhängigkeit von der Temperatur ist aus Tabelle 8 zu ersehen.

Tabelle 8
Überführungszahlen n_{Cl} von Natriumchlorid

Temperatur ° C	n_{Cl}		Temperatur ° C	n_{Cl}	
	Präparat I	Präparat II		Präparat I	Präparat II
400	0,00	—	550	—	0,063
425	0,00	—	580	—	0,081
450	0,00	—	600	0,056	0,095
500	0,016	0,017	620	—	0,117
510	0,019	—	625	0,071	—

Wie diese Tabelle des weiteren erkennen läßt, weichen die mit verschiedenen Präparaten erhaltenen Werte nicht unbeträchtlich voneinander ab, obwohl immer nur „reinste“ Präparate verwendet wurden. Mit anderen als den dort angeführten zwei Produkten vorgenommene Messungen lieferten Werte, die meist zwischen jenen liegen, keines aber genau dieselben. Mit dem gleichen Präparat unter gleichen Bedingungen durchgeführte Messungen dagegen wiesen, wie ausdrücklich betont sei, in der Regel beste Übereinstimmung auf. Daraus ergibt sich natürlich sofort der Verdacht, daß bei der Stromleitung letzte, nicht zu beseitigende Verunreinigungen mit im Spiele sein könnten, die festgestellte beiderseitige Ionenwanderung vielleicht sogar ganz auf deren Rechnung zu setzen ist, ein Verdacht, der um so begründeter erscheinen könnte, als die vornehmlich in Betracht

¹⁾ Die Neubildung von NaCl am Kontakt BaCl₂ III/NaCl I (Teil I) tritt schon äußerlich aufs deutlichste in die Erscheinung, indem sich während der Elektrolyse zwischen beide Salzzylinder schön ausgebildete NaCl-Würfel einschieben, während am Kontakt NaCl III/BaCl₂ IV nicht minder deutlich ein entsprechender ganz gleichmäßiger Abbau von NaCl III bemerkbar wird.

kommenden Verunreinigungen gerade in dem Temperaturgebiete, in dem die beiderseitige Leitung merkbare Beträge annimmt (der auf der Leitfähigkeitskurve beobachtete Knick¹⁾ liegt an der gleichen Stelle), Anlaß zur Bildung kleiner Mengen eutektischer Schmelzen geben können. Wir haben uns deshalb bemüht, eines der verwendeten Präparate (dasjenige das zur Meßreihe II in Tabelle 8 benutzt wurde) unter peinlichster Beachtung aller für die Reinigung in Betracht kommenden Maßnahmen durch mehrfaches Umfällen mit Chlorwasserstoff weiter zu reinigen, gelangten aber, wie die Versuchszusammenstellung in Tabelle 9 zeigt, immer wieder zu demselben Resultat.

Tabelle 9

Überführungszahlen des NaCl nach mehrmaligem Umkristallisieren; 580° C

Zahl d. Kristallisationen	n_{Cl}	Zahl d. Kristallisationen	n_{Cl}
0	0,080	3	0,081
1	0,081	4	0,081

Verwendet man statt der aus „reinsten“ Präparaten hergestellten Preßkörper natürliche Kristalle, so kann man Überführungszahlen

Tabelle 10
Steinsalzkristalle

Temperatur	580 °			580 °		
Stromstärke	0,5 mA			0,5 mA		
	Gewicht vor nach dem Versuch		Gewichts- änderung	Gewicht vor nach dem Versuch		Gewichts- änderung
Pt-Kathode	1,4550	—	—	1,3456	—	—
BaCl ₂ -Zylinder I .	1,0468	1,0468	0,0000	1,4570	1,4571	+ 0,0001
„ II .	1,4117	1,4420	0,0303	2,3548	2,3810	+ 0,0262
NaCl-Kristall III .	0,7632	0,7632	0,0000	1,3141	1,3142	+ 0,0001
„ II .	1,5640	1,5337	− 0,0303	2,7982	2,7721	− 0,0261
BaCl ₂ -Zylinder IV .	1,1970	1,1970	0,0000	1,4701	1,4701	0,0000
„ V .	1,4148	1,4148	0,0000	1,7836	1,7836	0,0000
Pt-Anode						
Ag im Coulometer	0,0596			Ag im Coulometer 0,0570		
Na-Äquivalent	0,0127			Na-Äquivalent . . 0,01215		
Cl-Äquivalent	0,0196			Cl-Äquivalent . . 0,01874		
NaCl-Äquivalent	0,0323			NaCl-Äquivalent . 0,03089		
Überführungszahlen: $n_{Na} = 0,937$				Überführungsz.: $n_{Na} = 0,845$		
„ $n_{Cl} = 0,063$				„ $n_{Cl} = 0,155$		

¹⁾ Vgl. T. E. PHIPPS, W. D. LANSING u. T. G. COOKE, Journ. Am. chem. Soc. 48 (1926), 112.

erhalten, die sich nicht wesentlich von den bei jenen beobachteten Werten unterscheiden, in der Mehrzahl der Fälle erscheint das Überführungsverhältnis jedoch merklich zugunsten des Cl-Ions verschoben. Als niedrigster Wert bei fünf mit verschiedenen, sorgfältig ausgesuchten, mit frischen Spaltflächen versehenen, bei 250° getrockneten Steinsalzkristallen bei 580° durchgeführten Versuchen (Tabellen 10 u. 11) wurde für die Überföhrungszahl des Cl-Ions $n_{\text{Cl}} = 0,063$, als höchster $n_{\text{Cl}} = 0,155$ erhalten, Werte also, deren erster innerhalb der Grenzen der unter gleichen Bedingungen bei Preßkörpern aus reinsten Präparaten ermittelten liegt, während der letzte etwa doppelt so groß ist.

Tabelle 11

Überföhrungszahlen natürlicher Steinsalzkristalle. Temperatur 580°

Nr. des Kristalls	n_{Cl}	Nr. des Kristalls	n_{Cl}
1	0,081	4	0,106
2	0,137	5	0,063
3	0,155		

Das letzte Wort über die Ionenüberföhrung im Natriumchlorid wie auch über die Leitfähigkeitskurve desselben mit dem darauf beobachteten Knick scheint somit noch nicht gesprochen. Man wird einstweilen noch damit zu rechnen haben, daß man bei beiden Arten von Messungen sich noch nicht völlig von „Verunreinigungsleitung“ hat frei machen können.

3. Kaliumchlorid. Dem NaF und NaCl ganz analog verhält sich auch das KCl. Die Untersuchung dieses Salzes gestaltet sich dadurch etwas schwieriger, daß bei Temperaturen oberhalb 500° merkliche Sublimationsverluste eintreten. Der dadurch bedingte Fehler hält sich jedoch in Grenzen, die die Meßgenauigkeit nur wenig beeinträchtigen. Wir haben ihn bei der Berechnung der Überföhrungszahlen in der Weise berücksichtigt, daß wir den durch die Sublimation bedingten Gewichtsverlust des Gesamtsystems (von BaCl₂ II bis Pt-Anode) im Verhältnis der Gewichte der einzelnen KCl-Zylinder auf diese verteilten. Die Berechtigung dieses Verfahrens ergibt sich ohne weiteres aus den tatsächlich gefundenen Gewichtsverlusten der beiden KCl-Mittelzylinder, die ohne Sublimation in jedem Falle konstant bleiben müßten, so wie das bei den Versuchen bis 500° auch der Fall ist. Überdies wurden auch in nicht vom Strom durchflossenen KCl-Zylindern beim Erhitzen Sublimationsverluste gleichen Betrages beobachtet. Daß nicht etwa teilweise metallische Leitung des KCl als Ursache der Gewichtsverluste in Frage kommt, wurde, wie bei den

vorhergehenden Salzen, eingehend geprüft. Neben einem Versuch unterhalb 500° (Tabelle 12), wo noch keine Sublimationsverluste eintreten, führen wir, um zu zeigen, daß auch die bei höheren Temperaturen auftretenden Verluste die Reproduzierbarkeit der gefundenen Überführungszahlen nicht merklich beeinträchtigen, zwei gleiche bei 600° ausgeführte Versuche nebeneinander an (Tabelle 13). Versuche bei noch höherer Temperatur, bei denen der Sublimationsverlust größere Beträge annimmt, kommen wegen des festen, eine glatte Trennung ausschließenden Zusammenbackens der KCl-Zylinder ohnehin nicht in Frage.

Tabelle 12
Kaliumchlorid

Temperatur		435 °		
Stromstärke		0,1 mA		
		Gewicht vor nach Stromdurchgang		Gewichts- änderung
I	Pt-Kathode . . .	0,3766	}	—
	BaCl ₂ -Zylinder I	0,9804		
	„ II	0,6035	}	0,0000
	„ III	0,7974		
	KCl-Zylinder I	0,2583	}	+ 0,0347
	„ II	0,4032		
II	„ III	0,2820	}	— 0,0347
	BaCl ₂ -Zylinder IV	0,6900		
	„ V	0,6920	}	0,0000
Pt-Anode		0,3032		0,0000
Gesamtgewicht von BaCl ₂ II-Pt-Anode		4,0296	4,0296	0,0000
Ag im Coulometer . . .		0,0525		
K-Äquivalent		0,01903		
Cl-Äquivalent		0,01726		
KCl-Äquivalent		0,03629		

Überführungszahlen: $n_K = 0,956$; $n_{Cl} = 0,044$

Wie die beiden vorher besprochenen Alkalihalogenide ist auch das KCl bei niedrigeren Temperaturen praktisch ein reiner Kationenleiter; wie dort nimmt dann aber bei steigender Temperatur in mit dieser zunehmendem Maße das Anion an der Stromleitung teil. Die Abhängigkeit der Überführungszahlen von der Temperatur ist für Temperaturen von 400 bis 600° in Tabelle 14 zusammengestellt. Entsprechend dem niedrigeren Schmelzpunkt des KCl und der größeren Ähnlichkeit beider Ionen wird die Beweglichkeit des Chlorions schon bei niedrigeren Temperaturen bemerkbar als beim NaCl; seine Überführungszahl ist bei gleicher Temperatur dementsprechend etwas

Tabelle 14
Überführungszahlen des Kaliumchlorids

Temp. ° C	Stromstärke mA	Strommenge g Ag	Gewichtsänd. v. Teil I u. II	Überführungszahlen	
				n_K	n_{Cl}
435	0,1	0,0525	0,0347	0,956	0,044
500	0,35	0,0615	0,0400	0,941	0,059
550	0,5	0,0672	0,0426	0,917	0,083
600	1,5	0,0625	0,0382	0,884	0,116

größer, als bei jenem und läßt auch die des Fluors in dem höher schmelzenden NaF merklich hinter sich. Im Gegensatz zum Natriumchlorid wurden nicht nur am gleichen, sondern auch bei verschiedenen hochgereinigten Präparaten fast dieselben Werte erhalten.

Bleihaloide

Bleifluorid, -chlorid und -bromid sind, wie früher gezeigt wurde¹⁾, bei Temperaturen von 200—300° reine Anionenleiter. Neuerlich zu höheren Temperaturen fortgeführte Versuche — bei Bleichlorid konnten wir unter Zwischenschaltung der PbCl₂-Zylinder zwischen Bariumchlorid bis 450° (Smp. PbCl₂: 498°)²⁾, bei Bleibromid

Tabelle 15

Bleichlorid				Bleibromid			
Temperatur: 450 °				Temperatur: 365 °			
Stromstärke: 2 mA				Stromstärke: 1 mA			
	Gewicht vor nach Stromdurchgang		Gewichts- änderung		Gewicht vor nach Stromdurchgang		Gewichts- änderung
Pt-Kathode .	0,3981			Pt-Kathode .	0,3738		
PbCl ₂ -Zyl. I	4,0168			PbCl ₂ -Zyl. I	2,9292		
„ II	1,2642	1,2642	0,0000	„ II	2,0331	2,0331	0,0000
„ III	1,7389			„ III	1,8710		
BaCl ₂ -Zyl. I	0,4127	2,1514	−0,0002	PbBr ₂ -Zyl. I	2,1522	3,9035	−0,0297
„ II	0,5349	0,5349	0,0000	„ II	2,3697	2,3696	−0,0001
„ III	0,4921			„ III	2,2523		
PbCl ₂ -Zyl. IV	2,0009	2,4929	−0,0001	PbCl ₂ -Zyl. IV	1,6885	3,9705	+0,0297
„ V	1,9761	1,1760	−0,0001	„ V	1,9292	1,9292	0,0000
„ VI	2,3458			„ VI	2,4962		
BaCl ₂ -Zyl. IV	0,6076	2,9532	−0,0002	Pt-Anode . .	0,3754	2,8716	0,0000
„ V	1,0082			Ag i. Coulom.	—	0,0727	—
Pt-Anode . .	0,4095	1,4177	0,0000	Cl-Äquivalent	—	0,0239	—
Ag i. Coulom.	—	—	0,0587	Br-Äquiv.	—	0,0538	—
Cl-Äquivalent	—	—	0,0193	(Br-Cl)-Äquiv.	—	—	0,0299

¹⁾ C. TUBANDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 115 (1920), 105.

²⁾ Bei noch höherer Temperatur sind exakte Messungen infolge von Sublimationsverlusten der PbCl₂-Zylinder nicht mehr möglich.

zwischen Bleichlorid bis 365° (Smp. PbBr_2 : 373°) gelangen — ergaben, daß die einseitige Stromüberführung, ohne jede Andeutung einer Mitbeteiligung der Bleiionen, bis zu Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes bestehen bleibt (Tabelle 15).

Bleijodid. Unvergleichlich größere Schwierigkeiten als bei den übrigen Bleihalogeniden stellen sich, wie bereits früher des näheren ausgeführt wurde¹⁾, der Charakterisierung der Stromleitung des Bleijodids infolge der außerordentlichen Kleinheit seines Leitvermögens entgegen. Bei 200° von der Größenordnung $10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, kommt das spezifische Leitvermögen bis zum Schmelzpunkt nicht über $10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ hinaus.²⁾ Wir mußten uns deshalb zunächst durch Nachweis der exakten Gültigkeit des FARADAY'schen Gesetzes an der Feststellung genügen lassen, daß wie die anderen Bleihaloide auch das Bleijodid ein rein elektrolytischer Leiter ist. Zur Bestimmung der Überführungszahlen ist die dabei benutzte Versuchsanordnung — Jodsilber als Schutzэлектроlyt gegen Metallfadenbildung, Silberanode — nicht zu gebrauchen: unter Bildung einer festen Verbindung $4 \text{ AgJ} \cdot \text{PbJ}_2$, in der praktisch allein das Ag-Ion beweglich erscheint, dringen von der Anode aus Silberionen mit so großer Geschwindigkeit in das Bleijodid ein, daß unter starker Zunahme des Leitvermögens sehr bald nach Beginn der Elektrolyse der gesamte Leitungsvorgang bis zur Kathode hin sich ausschließlich als Transport von Silberionen darstellt. Wir sind deshalb dazu übergegangen, die Untersuchung des Bleijodids unter beidseitiger Kombination mit Bleichlorid durchzuführen. Dadurch wird zwar der Untersuchungsbereich der bei 402° schmelzenden Verbindung auf Temperaturen bis höchstens 306° , die eutektische Schmelztemperatur des Salzpaars PbJ_2 - PbCl_2 , eingeengt; dies bedeutet jedoch keine wirkliche Einschränkung der gegebenen Untersuchungsmöglichkeiten, da um 300° infolge bei noch höheren Temperaturen eintretender Verkittung der PbJ_2 -Zylinder und starker Sublimationsverluste exakten Messungen ohnehin eine Grenze gesetzt ist. Aber auch nach niedrigeren Temperaturen hin sind infolge der sehr geringen Leitfähigkeit des Bleijodids Überführungsmessungen nur bis etwa 250° ($\kappa_{\text{PbJ}_2} = 1,6 \cdot 10^{-7}$)²⁾ mit hinreichender Sicherheit durchführbar, so daß insgesamt nur ein Temperaturbereich von höchstens 50° für die Untersuchung zur Verfügung steht. Wie sich jedoch herausstellte, ist damit ein besonders wichtiger Teil des Existenzgebietes des PbJ_2 erfaßt, hinreichend groß, um die gerade

¹⁾ C. TUBANDT u. S. EGGERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 110 (1920), 231.

²⁾ Vgl. W. SEITH, Z. Physik 56 (1929), 802.

bei dieser Verbindung besonders starke Temperaturabhängigkeit der Überföhrungszahlen feststellen und sicher messen zu können.

Die zu Messungen benutzte Versuchsanordnung Pt-Kathode- PbCl_2 , PbCl_2 , $\text{PbCl}_2\text{-PbJ}_2$, PbJ_2 , $\text{PbJ}_2\text{-PbCl}_2$, PbCl_2 , PbCl_2/Ag -Anode ist ganz analog der oben bei den Bariumsalzen beschriebenen, nur mit dem Unterschied, daß an Stelle der Platinanode eine Silberanode verwendet wurde, um damit die sonst unvermeidlichen Störungen durch chemischen Umsatz des Bleijodids mit dem an einer unangreifbaren Elektrode frei werdenden Chlor auszuschließen. Genau wie dort konnte so zunächst in Bestätigung unserer früheren Untersuchungen nachgewiesen werden, daß die Leitung im Bleijodid rein elektrolytisch erfolgt, da anderenfalls an der nach der Anodenseite zu gelegenen Grenze $\text{PbJ}_2/\text{PbCl}_2$ metallisches Blei in der einer etwa vorhandenen elektronischen Leitungskomponente entsprechenden Menge hätte abgeschieden werden müssen. Die sich ergebenden Gewichtsänderungen der verschiedenen Salzzylinder bzw. Systemteile bringen somit die stattgehabte Ionenüberföhrung rein zum Ausdruck.

Wären nur die Jodionen beweglich, so müßte, da PbCl_2 ein reiner Anionenleiter ist, Systemteil I (Tabellen 16—18) um die Differenz

Tabelle 16
Bleijodid

Temperatur.		255 °		
Stromstärke		0,05 mA		
		Gewicht vor nach Stromdurchgang		Gewichts- änderung
I	Pt-Kathode . . .	2,7731	2,7692	(— 0,0039)
	PbCl_2 -Zylinder I			
	II	2,5537	2,5534	— 0,0003
	PbJ_2 -Zylinder I			
II	II	0,8442	0,8442	0,0000
	III			
	PbCl_2 -Zylinder III	1,9498	1,9500	+ 0,0002
	IV			
Ag-Anode . . .		4,1366	4,1402	+ 0,0036

Ag im Coulometer . . . 0,0108 g

Pb-Äquivalent 0,0104

J-Äquivalent 0,0127

Cl-Äquivalent 0,0036

PbCl_2 -Äquivalent 0,0140

J-Cl-Äquivalent 0,0091

Überföhrungszahlen: $n_{\text{Pb}} = 0,385$; $n_{\text{J}} = 0,615$

Tabelle 17
Bleijodid

Temperatur.		270 °			
Stromstärke		0,06 mA			
		Gewicht vor nach Stromdurchgang		Gewichts- änderung	
I	Pt-Kathode . . .	{	2,3018	2,2987	(— 0,0031)
	PbCl ₂ -Zylinder I				
	„ II	{	2,9733	2,9745	+ 0,0012
	PbJ ₂ -Zylinder I				
II	„ II	{	1,0222	1,0220	— 0,0002
	„ III				
	PbCl ₂ -Zylinder III	{	2,3812	2,3800	— 0,0012
	„ IV				
Ag-Anode . . .			4,2475	4,2510	+ 0,0035
PbCl ₂ I—PbCl ₂ III .			6,3767	6,3765	— 0,0002

Ag im Coulometer . . . 0,0106

Pb-Äquivalent 0,01017

J-Äquivalent 0,01247

Cl-Äquivalent 0,00350

PbCl₂-Äquivalent 0,01367

J-Cl-Äquivalent 0,00897

Überführungszahlen: $n_{\text{Pb}} = 0,450$; $n_{\text{J}} = 0,550$ Tabelle 18
Bleijodid

Temperatur.		290 °			
Stromstärke		etwa 0,3 mA			
		Gewicht vor nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung gef. korr.	Sublimat- Verlust	
I	Pt-Kathode . . .	0,3458	4,3693	(— 0,0137)	—
	PbCl ₂ -Zylinder I	4,0372			
	„ II	2,7036	2,7036	0,0000	—
	„ III	2,9850	5,2471	+ 0,0252	+ 0,0260
	{ PbJ ₂ -Zylinder I	2,2369			
	„ II	1,4639	1,4634	— 0,0005	0,0000
II	„ III	2,2865	5,4606	— 0,0268	— 0,0260
	{ PbCl ₂ -Zylinder IV	3,2009			
	„ V	2,6472	2,6472	0,0000	—
	„ VI	3,4843	5,8346	+ 0,0142	—
	Ag-Anode . . .	2,3361			
PbCl ₂ III—PbCl ₂ IV .		12,1732	12,1711	— 0,0021	—

Ag im Coulometer . . . 0,0430

Pb-Äquivalent 0,0413

J-Äquivalent 0,0506

Cl-Äquivalent 0,0143

PbCl₂-Äquivalent 0,0554

J-Cl-Äquivalent 0,0365

Überführungszahlen: $n_{\text{Pb}} = 0,68$; $n_{\text{J}} = 0,32$

von Jod- und Chloräquivalent des Gesamtstromes abnehmen, Systemteil II um den gleichen Betrag zunehmen. Wären nur die Bleiionen beweglich, so müßte I eine dem Bleichloridäquivalent entsprechende Gewichtszunahme, II eine gleich große Gewichtsabnahme erfahren. Tatsächlich findet man bei allen Versuchstemperaturen zwischen diesen Grenzwerten liegende, mit der Temperatur stark veränderliche, schließlich auch das Vorzeichen wechselnde Werte dieser Gewichtsänderungen. Es geht daraus hervor, daß bei allen drei Versuchstemperaturen beide Ionenarten sich am Stromtransport beteiligen, daß die Überföhrungszahlen sich mit der Temperatur außerordentlich stark ändern, daß bei niederen Temperaturen die Jodionen die leichter beweglichen sind, steigende Temperatur jedoch die Beweglichkeit der Bleiionen derart begünstigt, daß das Überföhrungsverhältnis sich sehr bald umkehrt.

Die genauere Berechnung der Überföhrungszahlen aus den Versuchen stößt bei höheren Temperaturen insofern auf Schwierigkeiten, als hier die Bleijodidzylinder während der durch das sehr geringe Leitvermögen der Verbindung bedingten langen Versuchszeiten merkliche Verluste durch Sublimation erleiden. Über ihre Größe gibt der in Tabelle 18 mit allen Einzelheiten wiedergegebene Versuch Aufschluß. Dem durch die Sublimation verursachten Fehler haben wir wie oben beim Kaliumchlorid in der Weise Rechnung getragen, daß wir die aus der Sublimation sich ergebende Gewichtsabnahme des das Bleijodid einschließenden Systemteils PbCl_2 III bis PbCl_2 IV auf die drei PbJ_2 -Zylinder im Verhältnis ihrer Gewichte verteilten und diesen zuzählten.¹⁾ Man erhält dann, wie durch eine größere Anzahl bei 290° durchgeführter Versuche — nur diese werden von den Sublimationsverlusten betroffen — festgestellt wurde, bestens übereinstimmende Werte, auch beim Arbeiten mit verschiedenen Präparaten (Tabelle 19). Das Vorliegen bipolarer Ionenleitung im Bleijodid erscheint danach mit Sicherheit nachgewiesen.

Tabelle 19
Überföhrungszahlen des Bleijodids bei verschiedenen Temperaturen

Temp. ° C	n_{Pb}	n_{J}	Temp. ° C	n_{Pb}	n_{J}
255	0,385	0,615	290	0,680	0,320
	0,373	0,627		0,676	0,324
270	0,457 0,450	0,543 0,550		0,673	0,327
				0,678	0,322
				0,668	0,332

¹⁾ Die Berechtigung, so zu verfahren, ergibt sich auch daraus, daß drei unter gleichen Bedingungen gleich lange für sich allein erhitzte Zylinder ganz die gleichen Sublimationsverluste zeigten.

Daß die Bleiionen auch bei niedrigerer Temperatur noch eine merkliche Beweglichkeit besitzen, gibt sich bei Überführungsversuchen an PbJ_2 , der Verbindung $\text{PbJ}_2 \cdot 4\text{AgJ}$ oder Mischkristallen beider zwischen Jodsilberzylindern daran zu erkennen, daß die Jodsilberzylinder an der Kontaktfläche die Farbe der Mischkristalle annehmen und etwas an Gewicht verlieren, während die anliegenden PbJ_2 - bzw. Mischkristallzylinder um den gleichen Betrag zunehmen. Offenbar hat hier während der ziemlich langen Anheizperiode durch die betreffende Grenzfläche eine merkliche Diffusion von Pb-Ionen in das Jodsilber unter Bildung der Doppelverbindung stattgefunden. Im Anschluß an diese Beobachtung mit W. Jost¹⁾ angestellte Diffusionsversuche zwischen reinem AgJ und reinem PbJ_2 (Tabelle 20) zeigten dann auch, daß durch die Grenzfläche hindurch in ganz normaler Weise ein Austausch äquivalenter Mengen²⁾ von Pb- und Ag-Ionen vor sich geht. Die hierbei entstehende orangegelbe Verbindung $4\text{AgJ} \cdot \text{PbJ}_2$ hebt sich im Jodsilber, mit dem sie nicht mischbar ist, mit ziemlich scharfer Grenze von diesem ab, während im Bleijodid, mit dem die Verbindung mischbar ist³⁾, die Ag-Ionen unter Bildung von Mischkristallen unbehindert weiter diffundieren. Wie Versuch 2 in Tabelle 20 (Temperatur 230° , Zeit 4,65 Tage, Durchmesser der

Tabelle 20
Diffusion von AgJ gegen PbJ_2 bei 230°

		Gewicht vor nach dem Versuch		Gewichts- änderung	Gehalt an Pb bzw. Ag nach dem Versuch ber. aus der Gewichtsänd. gef. durch Analyse	
I	PbJ_2	1,0135	1,0156	+ 0,0021	—	—
	AgJ	1,3626	1,3602	— 0,0024	—	—
II	PbJ_2 I	1,0470	1,0492	+ 0,0022 ⁴⁾	0,0643 Ag	—
	AgJ	2,4853	2,4802	— 0,0051	0,1252 Pb	0,1197 Pb
	PbJ_2 II	0,7480	0,7502	+ 0,0022	0,0643 Ag	0,0651 Ag
	PbJ_2 III	0,5942	0,5941	0,0000	—	—

Zylinder 1 cm) erkennen läßt, diffundieren auch bei 230° noch ziemlich erhebliche Mengen von Bleiionen durch die Grenze hindurch: die aus den, infolge des geringen Unterschiedes der Äquivalentgewichte

¹⁾ W. JOST, Dissertation Halle 1926.

²⁾ C. TUBANDT u. H. REINHOLD, Z. phys. Chem., Abt. A, 140 (1929), 291;
C. TUBANDT, H. REINHOLD u. W. JOST, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), 253.

³⁾ C. TUBANDT u. S. EGGERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 110 (1920), 222.

⁴⁾ Für die Gewichtsabnahme des Gesamtsystems wurde bei Berechnung der diffundierten Ionenmenge eine Korrektur vorgenommen.

von Pb und Ag nur kleinen Gewichtsänderungen der Salzzylinder berechneten Mengen diffundierter Substanz stimmen mit den analytisch ermittelten Werten gut überein. Offensichtlich kommt also auch bei niedrigeren Temperaturen den Bleiionen im Bleijodid wie auch in der Doppelverbindung und deren Mischkristallen noch eine gewisse Beweglichkeit zu.

Die Diffusionsmethode ist schon verschiedentlich zur Bestimmung von Überföhrungszahlen in festen Elektrolyten herangezogen worden. Sie gestattet nicht nur eine Kontrolle der durch direkte Überföhrungsmessungen gewonnenen Ergebnisse, sondern ermöglicht es vielfach, auch da noch zu zahlenmäßigen Angaben zu gelangen, wo die elektrische Methode an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angekommen ist.¹⁾ H. BRAUNE²⁾ bediente sich ihrer als erster zur Berechnung der Überföhrungszahl der S-Ionen im α -Schwefelsilber, indem er die Diffusionskoeffizienten sowohl der Ag- als auch der S-Ionen bestimmte und daraus nach $n_{S''} = \frac{2D_{S''}}{D_{S''} + D_{Ag}}$ die Überföhrungszahl der Schwefelionen erhielt. Die gefundenen Werte von $9 \cdot 10^{-9}$ bei 179° bis $7 \cdot 10^{-4}$ bei 836° liegen außerhalb des Meßbereichs der Überföhrungsmethode¹⁾ und bestätigen, daß das α -Ag₂S praktisch als reiner Kationenleiter anzusehen ist³⁾. Eine gewisse Vereinfachung der Methode erzielten v. HEVESY und SEITH⁴⁾ bei der Untersuchung von PbCl₂ und PbJ₂ dadurch, daß sie zur Bestimmung der Überföhrungszahlen die nach der äußerst leistungsfähigen Methode des radioaktiven Rückstoßes ermittelten Diffusionskoeffizienten der Pb-Ionen mit der Gesamtleitfähigkeit der beiden Salze verglichen. Die spez. Leitfähigkeit des PbCl₂ läßt sich nach W. SEITH als Temperaturfunktion durch die eingliedrige VAN'T HOFF'sche Gleichung darstellen. Der Quotient dieses Ausdruckes mit der durch die Diffusionsgeschwindigkeit gemessenen Bleiionenbeweglichkeit ergibt der Größenordnung nach die Überföhrungszahl der Bleiionen zu 10^{-10} bei 90° bis 10^{-3} bei 484° , auch hier also Werte, die sich völlig mit unserer Feststellung decken, daß Bleichlorid bis in Schmelzpunktsnähe praktisch einen reinen Anionenleiter darstellt.

¹⁾ Nach der elektrischen Methode können mit Sicherheit nur Überföhrungszahlen bis herab zur Größenordnung 0,001 gemessen werden.

²⁾ H. BRAUNE, Z. Elektrochem. 31 (1925), 576.

³⁾ C. TUBANDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 115 (1920), 105.

⁴⁾ G. v. HEVESY u. W. SEITH, Z. Physik 56 (1929), 790; W. SEITH, Z. Physik 56 (1929), 802; 57 (1929), 869; Freiburger Ber. 30 (1930), 1.

Die spez. Leitfähigkeit des Bleijodids dagegen wird auf Grund der experimentellen Daten SEITH's von diesem durch die zweigliedrige Gleichung:

$$k = 9,78 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-4680/T} + 1,15 \cdot 10^5 \cdot e^{-15000/T},$$

VON SMEKAL¹⁾ durch die Gleichung

$$k = 2,95 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-4140/T} + 8,0 \cdot 10^4 \cdot e^{-14720/T}$$

dargestellt, während nach den Diffusionsmessungen die Beweglichkeit der Bleiionen, wie beim Bleichlorid, einen eingliedrigen Ausdruck:

$$D_{\text{Pb}} = 3,43 \cdot 10^5 \cdot e^{-15000/T}$$

ergibt. Der Vergleich beider Ausdrücke zeigt, daß das zweite Glied der zweigliedrigen Gleichung denselben Temperaturkoeffizienten besitzt, wie der Ausdruck für die Selbstdiffusion der Bleiionen bzw. die Größe D/T . Diese Feststellung veranlaßte SMEKAL wie auch die beiden Autoren selbst, dieses zweite Glied mit der elektrolytischen Beweglichkeit der Bleiionen und entsprechend das erste Glied mit der der Jodionen zu identifizieren, so daß aus der Leitfähigkeitsformel unmittelbar die Überföhrungszahlen berechnet werden können. Ein Vergleich der so erhaltenen Werte mit unseren experimentell gefundenen (Tabelle 21) ergibt eine überraschend gute Übereinstimmung, so daß einerseits die bipolare Natur der elektrischen Leitfähigkeit des PbJ_2 , andererseits die von den genannten Autoren gegebene Deutung der zweigliedrigen Leitfähigkeitsformel hinreichend begründet erscheint.

Tabelle 21
Überföhrungszahlen der Pb-Ionen in PbJ_2

Temperatur	Nach Überföhrungsmess. (TUBANDT, REINHOLD u. LIEBOLD)	Berechnet aus Leitfähigkeits- u. Diffusionsmessungen (v. HEVESY u. SEITH)	Temperatur	Nach Überföhrungsmess. (TUBANDT, REINHOLD u. LIEBOLD)	Berechnet aus Leitfähigkeits- u. Diffusionsmessungen (v. HEVESY u. SEITH)
155	—	0,004	270	0,45	0,40—0,50
194	—	0,03	290	0,67	0,55—0,65
228	—	0,12	338	—	0,79—0,85
255	0,38	0,30—0,35	376	—	0,93—1,00

Der damit zum ersten Male an einem Beispiele exakt nachgewiesene Zusammenhang zwischen bipolarer Elektrizitätsleitung und zweigliedriger Form der Leitfähigkeitsformel legt den Gedanken nahe, daß in gleicher Weise auch die zweigliedrige Leitfähigkeitsformel der

¹⁾ A. SMEKAL, Z. Physik 58 (1929), 322.

bipolar leitenden Alkalisalze zu deuten sein könnte, ein Gedanke, der bereits von T. E. PHIPPS¹⁾ und Mitarbeitern — eine korrekte Darstellung ihrer Versuchsergebnisse nach einer zweigliedrigen Gleichung hat SMEKAL²⁾ gegeben — ausgesprochen wurde. Bei der Berechnung der Leitfähigkeitsanteile der Kationen und Anionen des NaCl, die SMEKAL auf Grund der PHIPPS'schen Leitfähigkeitsdaten und unserer Überföhrungszahlen vorgenommen hat, ergibt sich allerdings die Notwendigkeit, beide Anteile durch je eine zweigliedrige Formel darzustellen, woran SMEKAL dann seine bekannten Folgerungen hinsichtlich des Leitungsmechanismus knüpft. Da jedoch die Leitfähigkeit schlechter Leiter durch die Gegenwart von Verunreinigungen auch spurenweiser, analytisch kaum mehr faßbarer, sehr stark beeinflußt wird, und, wie unsere Messungen der Überföhrungszahlen zeigen, auch diese, wenn auch in geringerem Maße, solche Einflüsse deutlich erkennen lassen, so erscheint es uns wahrscheinlicher, daß die Diskrepanz³⁾ zwischen den aus der Anwendung einer zweigliedrigen Gleichung auf die PHIPPS'schen Leitfähigkeitsdaten sich berechnenden Überföhrungszahlen und den von uns experimentell gefundenen Werten auf das Vorliegen von Verunreinigungsleitung zurückzuführen ist, bei wirklich reinen Substanzen also eine zweigliedrige Gleichung gleicher Bedeutung wie beim Bleijodid Gültigkeit haben könnte.

Schlußbemerkung

Durch den Nachweis bipolarer Leitung bei den Alkalihaloiden und beim Bleijodid wird an dem Gesamtbild des Leitungsmechanismus in festen Elektrolyten, wie es bisher bestand, nichts Wesentliches geändert. Nach wie vor bleibt die Regel bestehen, daß die festen Elektrolyte vorwiegend unipolare Leiter, Kationen- oder Anionenleiter, darstellen; sie hat bei niedrigen Temperaturen als Grenzesetz auch in den Fällen noch volle Gültigkeit, wo bei höherer Temperatur auch die zweite Ionenart merkliche Beweglichkeit erlangt. Auch die zu ihrer Deutung herangezogene Deformationstheorie erfährt

¹⁾ T. E. PHIPPS, W. D. LANSING u. T. G. COOKE, Journ. Am. chem. Soc. 48 (1926), 112; T. E. PHIPPS u. E. G. PARTRIDGE, ebenda 51 (1929), 1331.

²⁾ A. SMEKAL, Z. techn. Phys. 12 (1927), 561; Z. f. El. Ch. 34 (1928), 472,

³⁾ Überföhrungszahlen des NaCl (für die Berechnung wurde die für Preßkörper ermittelte Leitfähigkeitsformel [A. SMEKAL, Z. Physik 45 (1927), 869]

$\kappa = 0,62 \cdot e^{-10300/T} + 3,5 \cdot 10^6 \cdot e^{-23600/T}$ zugrunde gelegt):

bei 550°: n_{Cl} ber. = 0,35; n_{Cl} gef. = 0,053 bzw. 0,079,

bei 600°: n_{Cl} ber. = 0,58; n_{Cl} gef. = 0,089 bzw. 0,105.

durch die bei den angeführten Verbindungen festgestellte Bipolarität der Leitung eine Stütze insofern, als es sich dabei gerade um solche Verbindungen handelt, bei denen nach den ihr zugrunde liegenden Vorstellungen am ehesten mit der Möglichkeit des Auftretens bipolarer Leitung gerechnet werden konnte. Wenn, wie im Falle des Bleijodids, ein bei niedriger Temperatur unipolarer Leiter der einen Art (Anionenleiter) mit steigender Temperatur unter zunehmender Beweglichkeit der ursprünglich festliegenden Ionenart nicht nur bipolar leitend, sondern schließlich wieder zu einem praktisch unipolaren Leiter der anderen Art (Kationenleiter) wird, so ist auch dies vom Standpunkt der energetischen Betrachtungsweise (BRAUNE, v. HEVESY und andere) in Verbindung mit dem von SMEKAL formulierten Temperaturgesetz der Leitfähigkeit verständlich.

Zusammenfassung

Es werden die Überföhrungszahlen der festen Alkalihaloide NaF, NaCl, KCl, der Bleihaloide PbCl₂, PbBr₂, PbJ₂ und der Bariumhaloide BaF₂, BaCl₂, BaBr₂ bestimmt:

1. Die Bariumhaloide sind bei allen Versuchstemperaturen bis 650°, PbCl₂ und PbBr₂ bis in Schmelzpunktnähe praktisch reine Anionenleiter.

2. In den Alkalihaloiden, bei Temperaturen bis 400—450° reine Kationenleiter, werden bei höheren Temperaturen in mit dieser zunehmendem Maße auch die Anionen beweglich; ihre Überföhrungszahlen erreichen bei den höchsten der angewandten Versuchstemperaturen folgende Werte:

$$\text{NaF: } n_{\text{F}, 625^\circ} = 0,139$$

$$\text{NaCl: } n_{\text{Cl}, 620^\circ} = 0,117$$

$$\text{KCl: } n_{\text{Cl}, 600^\circ} = 0,116.$$

Die Überföhrungszahl des Cl-Ions in natürlichen Steinsalzkristallen liegt durchschnittlich merklich höher als in Preßkörpern aus reinem NaCl.

3. Bleijodid ist in dem Überföhrungsmessungen zugänglichen Temperaturgebiet (250—290°), ein bipolarer Leiter mit sehr hoher Temperaturabhängigkeit der Überföhrungszahlen: überwiegende Anionenleitung bei niedriger Temperatur verwandelt sich mit steigender Temperatur in überwiegende Kationenleitung ($n_{\text{Pb}, 255^\circ} = 0,38 \rightarrow n_{\text{Pb}, 290^\circ} = 0,68$). Die gemessenen Werte stehen in guter Über-

einstimmung mit den aus Leitfähigkeits- und Diffusionsmessungen (v. HEVESY und SEITH) sich berechnenden Werten.

4. Mit dem Nachweis der Bipolarität der Leitung im Bleijodid und der exakten Bestimmung der Überföhrungszahlen und ihrer Temperaturabhängigkeit wird an einem ersten Beispiele die bei festen Elektrolyten vielfach festgestellte Gültigkeit einer zweigliedrigen Temperatur-Leitfähigkeitsformel eindeutig begründet. Bei den untersuchten Alkalihaloiden dagegen ist, wohl infolge der noch bestehenden Unsicherheiten in den Meßdaten, ein solcher Zusammenhang quantitativ nicht nachzuweisen.

Halle, *Physikalisch-chemisches Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 1931.

Bildung von Ferrit während des Rostens von Eisen

Von C. CARIUS

Bemerkungen zu der Arbeit: „Über Ferroferrite“

I. Mitteilung: „Ferroferrite aus Ortho- und Meta-Ferrihydroxyd“
von A. KRAUSE und J. TULECKI

Vor kurzem haben A. KRAUSE und J. TULECKI¹⁾ über Synthesen von Ferroferriten aus Ortho- und Metaferrihydraten berichtet. Es gelang ihnen, ein der Formel $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ annähernd entsprechendes Ferrit aus Metaferrioxydhydrat nach KRAUSE²⁾ bei Siedetemperatur zu erhalten.

Anläßlich von Untersuchungen über den Aufbau der bei der Korrosion von Eisen und Stahl sich bildenden Stoffe wurde im Forschungsinstitut der Vereinigte Stahlwerke A. - G., Dortmund, ein obiger Formel entsprechendes Ferrit unter anderen Versuchsbedingungen, nämlich durch Elektrolyse verdünnter Kochsalzlösungen gewonnen. Als Elektrolyt diente eine schwachsaure, luftsauerstoffgesättigte, etwa 0,2 n-NaCl-Lösung ($p_{\text{H}} = 3,5$). Die Elektrolyse erfolgte in einem luftdicht verschließbarem Gefäß zwischen einer Pt-Elektrode und einem Elektrolyteisenstab als Anode bei einer Stromdichte von $8-9 \cdot 10^{-4}$ Amp./cm² unter zeitweisem Durchleiten von Wasserstoff. Die zu Beginn der Elektrolyse ausfallenden Oxydhydrate sind hellbraun und frei von zweiwertigem Eisen. Die anodisch entstehenden Fe^{++} -Ionen werden in der noch sauren lufthaltigen Lösung vollständig zu dreiwertigem Eisen oxydiert. Der bisher durchsichtige und klare Elektrolyt beginnt alsdann sich mit fortschreitender Elektrolyse zu trüben; die Lösung wird undurchsichtig, gleichzeitig sedimentiert ein feiner schwarzer Niederschlag. Die Säurestufe bei beginnender Schwärzung liegt bei p_{H} 5,2 bis 5,4. Im weiteren Verlauf der Elektrolyse tritt dann nach beendeter Sedimentation eine Aufhellung der Lösung ein, worauf mit zunehmender Alkalität nach Erreichen einer $p_{\text{H}} = 7,5$ bis 7,8 weißes $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu fallen beginnt.

Da das schwarze Produkt nicht quantitativ von dem vorher gefällten dreiwertigem und dem nach seiner Bildung fallendem zweiwertigem Eisen getrennt werden kann, ergibt die chemische Analyse Werte, die der Formel $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ nur annähernd entsprechen. Eine

¹⁾ A. KRAUSE u. J. TULECKI, Z. anorg. u. allg. Chem. 195 (1931), 228.

²⁾ A. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 145.

klare Entscheidung über die Zusammensetzung des Körpers konnte auf diesem Wege nicht getroffen werden.

Das Ferrit wurde deshalb einer röntgenographischen Untersuchung unterzogen.¹⁾ Das Röntgenogramm des bei Zimmertemperatur getrockneten Ferritpulvers zeigte die im Magnetitgitter eigene Linienanordnung. Außerdem waren noch einige sehr schwache Linien zu beobachten, die sich der Magnetitstruktur nicht klar zuordnen lassen und wahrscheinlich auf Beimengungen durch andere Oxyde zurückzuführen sind. Die Auswertung ergab als Mittelwert zweier Aufnahmen für den Gitterparameter $a_w = 8,362 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \pm 0,005$. Nach R. W. WYCKOFF und E. D. CRITTENDEN²⁾ beträgt der Gitterparameter des Magnetits, der noch Beimengungen anderer Oxyde enthält, $a_w = 8,365$ bis $8,371 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, während für reinen Magnetit $a_w = 8,375 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ist. Obiger Wert steht also mit dem für das Gitter des Magnetits gefundenen Parameter in guter Übereinstimmung. Hiermit ist erwiesen, daß das eigentliche Ferrit als ein Salz der eisenigen Säure (HFeO_2) aufzufassen ist. Das unter den obigen Bedingungen entstehende $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ist identisch mit dem auf anderem Wege von A. KRAUSE und K. PILAWSKI³⁾ erhaltenen und als eisenige Säure nachgewiesenen Metaferrioxhydroxydhydrat.

Das Ferrit kann durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure zu einem schwarzen Sol peptisiert werden. Der durch Koagulation mit Natronlauge entstandene Niederschlag zeigt im Röntgendiagramm wiederum Magnetitstruktur. Die im Diagramm deutlich in Erscheinung tretende Verbreiterung der Interferenzlinien deutet auf eine Abnahme der Größe der Kristalle hin.

Nach A. KRAUSE⁴⁾ liegt der isoelektrische Punkt des durch Fällung von FeSO_4 mit Natronlauge im Mischungsverhältnis 1 Mol NaOH auf 1 Mol FeSO_4 erhaltenen $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ bei einer $\text{p}_\text{H} = 5,2$. Untersuchungen über die Reaktion des während der Elektrolyse entstehenden $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ferner Beobachtungen über diese Reaktionen während des Rostens von Eisen haben die angegebene Lage des isoelektrischen Punktes für das bei beiden Vorgängen entstehende $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ bestätigt. Für die Bildung des Ferrits während der Elektrolyse schwachsaurer, lufthaltiger Kochsalzlösungen liegt hiernach folgende Erklärung nahe. In der sauren, luftsaurestoff-

¹⁾ Die Aufnahme des Diagramms erfolgte in der Röntgenabteilung des Instituts durch Herrn Dr. W. SCHMIDT.

²⁾ R. W. WYCKOFF u. E. D. CRITTENDEN, J. Am. Chem. Soc. **47** (1925), 2868—2876; P. P. EWALD u. C. HERMANN, Strukturbericht 1913—1926, S. 419.

³⁾ A. KRAUSE u. J. TULECKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 228.

⁴⁾ A. KRAUSE, l. c.

gesättigten Lösung werden die anodisch entstehenden Fe^{++} -Ionen vollständig zu $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$, das positiv geladen ist, unter Sauerstoffverbrauch oxydiert. Mit fortschreitender Elektrolyse sinkt die p_{H} der Lösung; entstehendes $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ trägt nach Überschreiten des isoelektrischen Punktes negative Ladung. Der verringerte Sauerstoffgehalt der Lösung reicht nicht mehr aus zur Oxydation der von der Eisenanode gelieferten Fe^{++} -Ionen, so daß kationische Fe^{++} -Ionen neben anionischen FeO_2^- -Ionen bestehen und unter Bildung von $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$ in Reaktion treten können, solange die Säurestufe der Lösung unterhalb des Existenzbereiches des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bleibt ($p_{\text{H}} = 7,5$). Eine Stütze für diese Erklärung ist darin zu sehen, daß bei Verwendung neutraler oder schwachalkalischer Kochsalzlösungen als Elektrolyt die Bildung des schwarzen Ferrits unterbleibt. Die zu Beginn in der noch sauerstoffhaltigen Lösung entstehenden braunen Oxydhydrate enthalten von vornherein zweiwertiges Eisen. Mit abnehmender Sauerstoffkonzentration nimmt ihr Gehalt an FeO zu, der an $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ab, wobei ihre Farbe von braun über dunkelgrün in hellgrün übergeht. Das bei dieser Alkalität der Lösung existenzfähige, stark basische $\text{Fe}(\text{OH})_2$ tritt, wie E. DEISS und G. SCHIKOR¹⁾ sowie A. KRAUSE²⁾ gezeigt haben, mit negativ elektrisch geladenem $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ in Reaktion. In Lösungen einer $p_{\text{H}} = 7,5$ und unterhalb, d. h. im Existenzbereich des $\text{Fe}(\text{OH})_2$, geht der zu Ferroferritbildung führende Vorgang über die Oxydation des Ferrohydroxyds und führt je nach dem Sauerstoffgehalt der Lösung zu Körpern wechselnden Gehaltes an $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$.

Bemerkenswert ist, daß im Röntgenogramm des bei Zimmertemperatur getrockneten Rostes, der durch Korrosion von Eisen in schwachsaurem destilliertem Wasser erhalten wurde, die Linien des Magnetitgitters auftreten. Neben ihnen erscheinen bei stufenweiser Änderung des Säuregrades der Ausgangslösung in zunehmender Intensität die Linien des γ - FeOOH .

Das Diagramm von Rost, das entstanden ist durch Rosten von Eisen in Wasser innerhalb eines Intervalles einer $p_{\text{H}} = 5,5$ bis 6,5 zeigt ausschließlich die Linien des γ - FeOOH , deren Intensität mit zunehmender Alkalität — $p_{\text{H}} < 6,5$ — abnimmt, wobei gleichzeitig die Interferenzen eines noch nicht näher identifizierten Hydroxydes in Erscheinung treten.

¹⁾ E. DEISS u. G. SCHIKOR, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 32.

²⁾ A. KRAUSE, l. c.

Dortmund, Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut der Vereinigte Stahlwerke A.-G.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. März 1931.

Oxydhydrate und aktive Oxyde. XL.¹⁾**Das System Blei(II)oxyd/Wasser**

VON GUSTAV F. HÜTTIG UND BÉLA STEINER

Mit 2 Figuren im Text

I. Die untersuchten Präparate

Versetzt man eine wäßrige Bleinitratlösung (z. B. 1 cm³, 2 n) bei 0° mit Ammoniumhydroxyd (z. B. 50 cm³, 0,5 bis 14 n), so enthalten die Niederschläge selbst nach sehr langem Waschen größere Mengen von Nitrat.²⁾ Die gleichen Verhältnisse trifft man an, wenn man zu Ammoniumhydroxyd (50 cm³, 0,5 bis 14 n) eine wäßrige Bleinitratlösung (z. B. 1 cm³, 2 n), langsam (z. B. 1 Tropfen in der Sekunde) zufließen läßt; ein mit 14 n-Ammoniaklösung gefällter Niederschlag enthält nach langem Waschen noch 13,7% NO₃, bezogen auf den im Vakuum getrockneten Niederschlag (Bestimmung nach KJELDAHL); ähnliche Ergebnisse zeitigten die mit 0,5 bis 10 n-Natronlauge ausgeführten Fällungen; die unter denselben Bedingungen wie vorher ausgeführte Analyse ergab bei Verwendung einer 10 n-Natronlauge 9,9% NO₃ im Niederschlag.

Wenn man hingegen statt von Bleinitrat von Bleiacetat ausgeht, so ist es verhältnismäßig leicht acetatfreie Niederschläge herzustellen, vorausgesetzt, daß das Bleia etat zu dem Ammoniumhydroxyd zugesetzt wird. Bei unserem Bestreben, eine größere Anzahl unter möglichst verschiedenen Umständen entstandener Präparate des Systems PbO/H₂O der Untersuchung zuzuführen — wobei uns besonders die wasserreichsten Präparate interessierten — wurden viele Vorversuche ausgeführt, welche Beobachtungen von V. KOHLSCHÜTTER³⁾ festlos bestätigen.

Wir haben folgende wasserhaltige Bleioxyde hergestellt:

¹⁾ XXXIX: G. F. HÜTTIG u. A. SCHAUFEL, Z. Kolloidchem. im Druck befindlich; XXXVIII: G. F. HÜTTIG u. I. FEHÉR, Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 129. Fragestellungen, wie sie für die vorliegende Arbeit maßgebend waren, sind z. B. in bezug auf das System BaO/H₂O einzusehen: XXXVII: G. F. HÜTTIG u. A. ARBES, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 403.

²⁾ Ähnliche Ergebnisse zeitigen die Versuche von L. SCHAFFNER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 51 (1844), 175; A. OGATA u. T. KAIUN, Journ. Pharm. Soc. Japan (1923), Nr. 492, S. 11; V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI, Ber. D. Chem. Ges. 56 (1923), 275.

³⁾ V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI, l. c.; vgl. auch E. MÜLLER, Z. phys. Chem. 114 (1925), 129; E. BERL u. G. AUSTERWEIL, Z. Elektrochem. 13 (1907), 165 und l. c.

Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(1)$, entstanden durch Fällung von Bleiacetat mit Ammoniak bei 0° : 185 g krist. Bleiacetat (Schering-Kahlbaum, puriss.) wurde in 1000 cm^3 eines vorher ausgekochten dest. Wassers gelöst und bei 0° in einem Guß zu 1000 cm^3 einer kohlensäurefreien 14 n-Ammoniaklösung hinzugesetzt und gut umgeschüttelt. Der weiße kristalline Niederschlag setzte sich nach etwa 10 Minuten ab. Hierauf wurde sofort fünfmal mit insgesamt 25 Liter eines gleichfalls vorher ausgekochten Wassers dekantiert, dann filtriert und 1 Tag über 30%iger Kalilauge im Vakuumexsikkator getrocknet, worauf sofort die Untersuchung begann. Alter (= Zeit, welche zwischen Fällung und Untersuchungsbeginn liegt) = 5 Tage. Die zu Beginn der Untersuchung ausgeführte Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{PbO} \cdot 0,504\text{H}_2\text{O}$; einen nachweisbaren Gehalt von Acetat oder Carbonat enthält das Präparat nicht.

Wichtig ist es bei der Herstellung aller dieser Präparate den Kohlensäuregehalt der Luft auf das peinlichste fernzuhalten. Es ist notwendig, Fällung, Dekantation und Filtration in einer Anordnung vorzunehmen, welche keinen Transport des Niederschlages durch die atmosphärische Luft notwendig macht.¹⁾

Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(2)$ ist das Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(1)$, welches 30 Tage in einem Glasrohr eingeschmolzen lag und hierauf noch 1 Tag im Vakuumexsikkator über 30%iger Kalilauge. Alter 35 Tage. Analyse: $\text{PbO} \cdot 0,502\text{H}_2\text{O}$, weiße Farbe.

Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(3)$ ist das Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(1)$, welches in der Dauer von 30 Tagen über 40%iger Schwefelsäure in den Vakuumexsikkator gelegt wurde. Alter: 35 Tage. Analyse: $\text{PbO} \cdot 0,476\text{H}_2\text{O}$, Farbe: 1 ac bis 2 ac (weiß mit ocker-gelben Stich).

Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(4)$ ist das Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(1)$, das in einem allseitig geschlossenem Gefäß 30 Tage unter Wasser lag und dann rasch abfiltriert wurde; die Entwässerung wurde ohne vorheriges Trocknen begonnen. Alter: 40 Tage. Analyse zu Beginn der Entwässerung: $\text{PbO} \cdot 0,847\text{H}_2\text{O}$, Farbe weiß.

Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(5)$ ist das Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(1)$ mit dem alleinigen Unterschied, daß nach der Filtration nicht getrocknet wurde. Alter: 3 Tage. Analyse zu Beginn der Entwässerung: $\text{PbO} \cdot 1,218\text{H}_2\text{O}$, Farbe weiß.

Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(6)$ ist entstanden, indem ein Teil des Präparates $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(5)$ 1 Tag über 30%iger Kalilauge im Vakuumexsikkator getrocknet (Zusammensetzung: $\text{PbO} \cdot 0,513\text{H}_2\text{O}$) und hierauf während eines weiteren Tages über 66%iger Schwefelsäure (die Schwefelsäure hatte Zimmertemperatur) auf 100° gehalten wurde. Alter: 8 Tage. Analyse: $\text{PbO} \cdot 0,417\text{H}_2\text{O}$, Farbe: 3 ec (braunstichiges Weiß).

Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(7)$ wurde hergestellt nach den Angaben, welche V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI²⁾ für ihr Präparat Nr. 1 geben. Wir haben 1000 cm^3 einer 12 n-Ammoniaklösung mit 20 cm^3 einer 2 n-Bleiacetatlösung bei Zimmertemperatur (17°) versetzt. 12 Stunden nach der Fällung begann die Dekantation, welche in drei Portionen mit insgesamt 15 Liter, vorher ausgekochten Wassers durchgeführt wurde. Hierauf wurde der Niederschlag filtriert und 1 Tag über 40%iger Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet. Alter: 3 Tage. Analyse: $\text{PbO} \cdot 0,457\text{H}_2\text{O}$, carbonat- und acetatfrei, Farbe: weiß mit rötlichem Stich.

¹⁾ Diese Anordnung ist mit ihren Einzelheiten beschrieben bei B. STEINER, Dissertation, Deutsche Technische Hochschule Prag 1931.

²⁾ V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI, Ber. d. D. Chem. Ges. 56 (1923), 280.

Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(8)$ ist ein Teil des Präparates $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(7)$, der in einem evakuierten Raum, in welchem sich Phosphorpentoxyd auf Zimmertemperatur befand, während 12 Stunden auf 100° erhitzt wurde. Alter: 7 Tage. Analyse: $\text{PbO} \cdot 0,306 \text{H}_2\text{O}$, Farbe: 4 ic (hellrötlichbraun).

Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(9)$: Ein Teil des Präparates $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(1)$ wurde in einem Gefäß aus Reinnickel liegend, mit viel Wasser überschichtet, und das Ganze in ein Glasrohr eingeschmolzen und dieses in seiner ganzen Länge während 4 Stunden auf 150° erhitzt. Hierauf wurde das Nickelgefäß mit der Substanz im Vakuumexsikkator 12 Stunden über 25% iger Schwefelsäure getrocknet. Analyse: $\text{PbO} \cdot 0,107 \text{H}_2\text{O}$. Farbe: 1 ac (weiß mit ockergelbem Stich).

Die Verwendung eines Nickelgefäßes als Unterlage ist erforderlich, da feuchtes Bleihydroxyd oder Oxyd innerhalb der obigen Versuchsanordnung Glas angreifen. Trockenes Bleioxyd zeigte bei 200° während der gleichen Dauer keinen Angriff.

Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(10)$ ist entstanden, indem eine Alkaliplumbitlösung mit Essigsäure gefällt wurde: Das gelbe Bleioxyd (Präparat $\text{PbO}(2)$ vgl. w. u.) wurde durch Siebe hindurchgegeben, worauf die Korngröße zwischen 0,07 und 0,1 mm lag; hiervon wurden 22 g in eine Lösung von 170 g Ätzkali (Merck, puriss.) + 300 cm^3 kohlensäurefreien Wassers eingetragen. Hierauf wurde unter öfteren Umschütteln 2 Stunden gekocht. Die schwach trübe Flüssigkeit wurde mit 1000 cm^3 kohlensäurefreien Wassers verdünnt und nach dem Abkühlen auf 0° mit 370 cm^3 einer 33% igen Essigsäure in einem Guß gefällt. Der Niederschlag ist weiß, ohne eine kristallinische Struktur erkennen zu lassen. Er wurde fünfmal mit insgesamt 25 Liter Wasser dekantiert, dann abfiltriert und während 3 Tagen im gewöhnlichen Exsiccator über Natronkalk aufbewahrt. Alter: 8 Tage. Analyse: Das Präparat enthält noch 0,64% K_2O und entspricht im übrigen der Zusammensetzung $\text{PbO} \cdot 0,470 \text{H}_2\text{O}$. Farbe: weiß.

Eine Kaliumplumbitlösung, wie sie bei der vorangehenden Darstellungsvorschrift erhalten wurde und ebenso die gleiche Lösung, wenn man sie auf den 40. Teil verdünnt, scheiden selbst nach sechswöchentlichen Lagern keinen Niederschlag aus.

Wir haben ferner folgende, praktisch wasserfreie Bleioxyde hergestellt:

Präparat $\text{PbO}(1)$: Bleinitrat (Merck puriss.) wurde in einem großen Tiegel während 2 Stunden in einem elektrischen Ofen auf 600° erhitzt. Nach dem Abkühlen hatte die zusammengesinterte Masse die Farbe 1 ag (hellgelb). Bei dem Pulvern ändert sich die Farbe je nach dem Drucke und der Dauer des Reibens. Nachdem 15 Minuten in der Achatreibschale kräftig zerkleinert wurde, hatte das Bleioxyd die Farbe 3 ai (hellrotgelb). Hierauf wurde es wieder während 45 Min. auf 600° erhitzt. Die rote Farbe, welche das Präparat jetzt in der Hitze zeigte, ging bei vollständigem Auskühlen wieder auf die ursprüngliche Farbe 1 ag zurück.

Präparat $\text{PbO}(2)$ ist entstanden, indem das Präparat $\text{PbO}(1)$ in einer Achatreibschale während 15 Minuten kräftig zerrieben wurde. Farbe 3 ai (hellrotgelb).

Präparat $\text{PbO}(3)$ ist entstanden, indem ein Teil des Präparates $\text{PbO}(1)$ während 25 Tagen in einem allseitig geschlossenen Gefäß unter Wasser lag. Es wurde dann filtriert und auf die Dauer von 12 Stunden in einen Vakuumexsiccator über 25% ige Kalilauge gelegt. Analyse: $\text{PbO} \cdot 0,031 \text{H}_2\text{O}$. Farbe: 1 ag (hellgelb).

Präparat PbO(4) ist entstanden, indem das Präparat PbO(1) in der gleichen Weise wie dies bei der Entstehung des Präparates PbO/H₂O(9) beschrieben ist (vgl. o.) im Bombenrohr mit viel Wasser bei 150° erhitzt und nachher getrocknet wurde. Analyse: PbO·0,073H₂O. Farbe: 1 ae (gelb).

Präparat PbO(5): Die Herstellung dieses Präparates entspricht einer Darstellungsvorschrift von GEUTHER¹⁾. Ein Teil des Präparates PbO/H₂O(1) wurde in eine kochende 10%ige Natronlauge bis zur Sättigung eingetragen. Nach dem Abkühlen schieden sich grünlichgelbe Kristallblättchen ab, welche nach 12 Stunden abfiltriert und in der Dauer von 24 Stunden über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurden. Analyse: PbO·0,035H₂O. Farbe: 1 al bis 1 ap (gelb). Auch dieses Präparat nimmt beim Pulvern die Farbe 3 ai (hellrotgelb) an. Bei dem Erhitzen des gepulverten Präparates auf 600° und nachherigem Abkühlen nimmt es die Farbe 1 ag (hellgelb) an.

Präparat PbO(6) entspricht gleichfalls einer Herstellungsvorschrift von GEUTHER¹⁾. Ein Teil des Präparates PbO/H₂O(1) wurde in eine kochende Lösung einer etwa 40%igen Natronlauge bis zur Sättigung eingetragen und die Lösung wurde etwa 1 Stunde weitergekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich ein feinkristallines rotes Pulver aus, das 12 Stunden lang unter der Mutterlauge belassen, dann abfiltriert und 2 Tage über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde. Analyse: PbO·0,022H₂O. Farbe: 7 cn (karminrot).

Beim Pulvern hellt sich die Farbe nur schwach gegen 6 cn (zinnoberrot) auf.

Präparat PbO(7) ist entstanden, indem ein Teil des Präparates PbO(6) 25 Tage unter Wasser stand, hierauf filtriert und in der Dauer von 12 Stunden über 25%iger Kalilauge im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Analyse: PbO·0,01H₂O. Farbe: 6 cn (zinnoberrot).

2. Die Ergebnisse der isobaren Entwässerungen ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$)

sind in der üblichen Weise in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1

<i>n</i>	<i>t</i>	Farbe ²⁾	<i>n</i>	<i>t</i>	Farbe	<i>n</i>	<i>t</i>	Farbe
PbO/H ₂ O(1):			PbO/H ₂ O(4):			PbO/H ₂ O(6):		
0,429	96	2 ac	0,697	17	a	0,288	104	4 ag
0,353	100	3 ag	0,550	18	a	0,171	112	4 cn
0,282	109	5 ci	0,398	98	2 ac	0,090	141	7 cn
0,226	116	6 cn	0,244	106	2 ai	PbO/H ₂ O(10):		
0,178	123	6 cn	0,123	134	4 cl	0,389	98	2 ag
0,129	138	6 cn	PbO/H ₂ O(5):			0,309	104	4 ci
0,089	214	6 cn	0,972	15'	a	0,225	110	5 ag
PbO/H ₂ O(3):			0,726	15	a	0,158	122	5 cn
0,409	98	2 ac	0,508	20	a	PbO/H ₂ O(9):		
0,334	102	3 ag	0,365	103	2—3 ag	0,0695	85	1 ac
0,253	105	5 ag	0,243	106	5 ag	0,044	167	1 ac—1 ag
0,171	116	4 ai						

¹⁾ A. GEUTHER, Liebig's Ann. 219 (1883), 57.

²⁾ Die Mitteilung der Farben erfolgt in dieser Abhandlungsreihe auf Grund des 24teiligen Farbkreises in dem großen Farbatlas von WILHELM OSTWALD (Verlag Unesma, G. m. b. H., Leipzig). Die in dieser Tabelle angegebenen Farb-

Die Einstellung auf konstante Dampfdruckwerte dauert bei Bodenkörpern, deren Wassergehalt kleiner als $n = 0,5$ ist, 24 bis 36 Stunden und bei Bodenkörpern, deren Wassergehalt größer als $n = 0,5$ ist, 30—45 Minuten. Bei den ersten Einstellungen zeigen die isothermen Zeit/Druckkurven keinerlei Unregelmäßigkeiten; sie bewegen sich asymptotisch gegen einen Grenzwert, der — wenn er praktisch einmal erreicht ist — sich auch im Verlaufe von weiteren 48 Stunden nicht mehr ändert. Läßt man die Temperatur eines Präparates im Vakuum allmählich ansteigen, so wird nicht gleichzeitig ein allmähliches Ansteigen des Druckes beobachtet, sondern der Übergang aus dem Temperaturgebiet, in welchem man keine oder unmeßbar kleine Dampfdrucke beobachtet, in das Gebiet mit höheren Drucken erfolgt plötzlich. Ein nachweisbarer Angriff des Glases durch den Bodenkörper fand bei diesen Versuchen nicht statt.

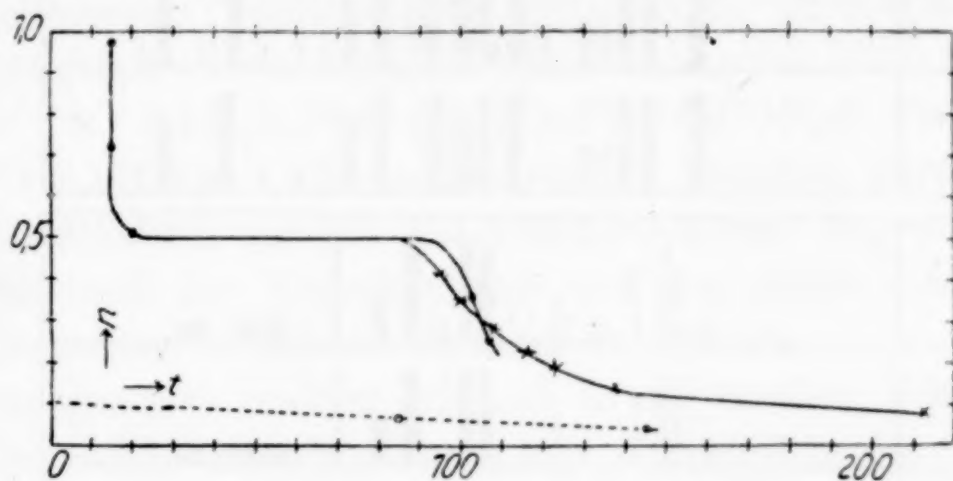


Fig. 1

In der Fig. 1 sind die an den Präparaten $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(1)$ und $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(5)$ gemessenen Werte bildlich dargestellt (voll ausgezogen). Hiervon unterscheiden sich die an den übrigen Präparaten erhaltenen Ergebnisse nur wenig und die Art und Richtung der Abweichung muß aus der Tabelle 1 ersehen werden. Grundlegend verschieden verhält sich lediglich das Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(9)$, dessen Entwässerungscharakteristik in der Fig. 1 gestrichelt eingezeichnet ist.

3. Die Debyeogramme

sind in der üblichen Weise in der Fig. 2 wiedergegeben.

Verwendet wurde Kupferstrahlung. — Durchmesser der Kamera = 77,6 mm. — Spannung: 35000 Volt. — Stromstärke: 10 mA. — Belichtungszeit: durchtöne wären in Worten etwa folgendermaßen zu bezeichnen: a = weiß, 1 ac = weiß mit ockergelbem Stich, 1 ag = hellgelb, 2 ac = hellockergelb, 2 ai = gummiguttig gelb, 2 ag = gelb, 3 ag = rotstichiges Gelb, 4 ai = rotstichiges Gelb, 4 ag = hellrötlichgelb, 4 ci = helles Rötlichbraun, 4 cl = gelbbraun, 5 ag = fleischrot, 5 ci = bräunliches Orange, 5 cl = rotbraun, 5 cn = rotbraun, 6 cn = zinnoberrot, 7 cn = karminrot.

schnittlich 2 Stunden. — Stäbchendicke: 1 mm. — In der Fig. 2 bedeutet l den Abstand des Durchstoßpunktes des Primärstrahles von dem betreffenden Interferenzstreifen, ausgedrückt in Zentimetern.

In der Fig. 2 sind die einzelnen Debyeogramme an folgenden Präparaten aufgenommen worden: Nr. 1: Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(1)$. — Nr. 2: Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(6)$. — Nr. 3: Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(7)$. — Nr. 4: Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(10)$; die Linien sind hier allgemein etwas

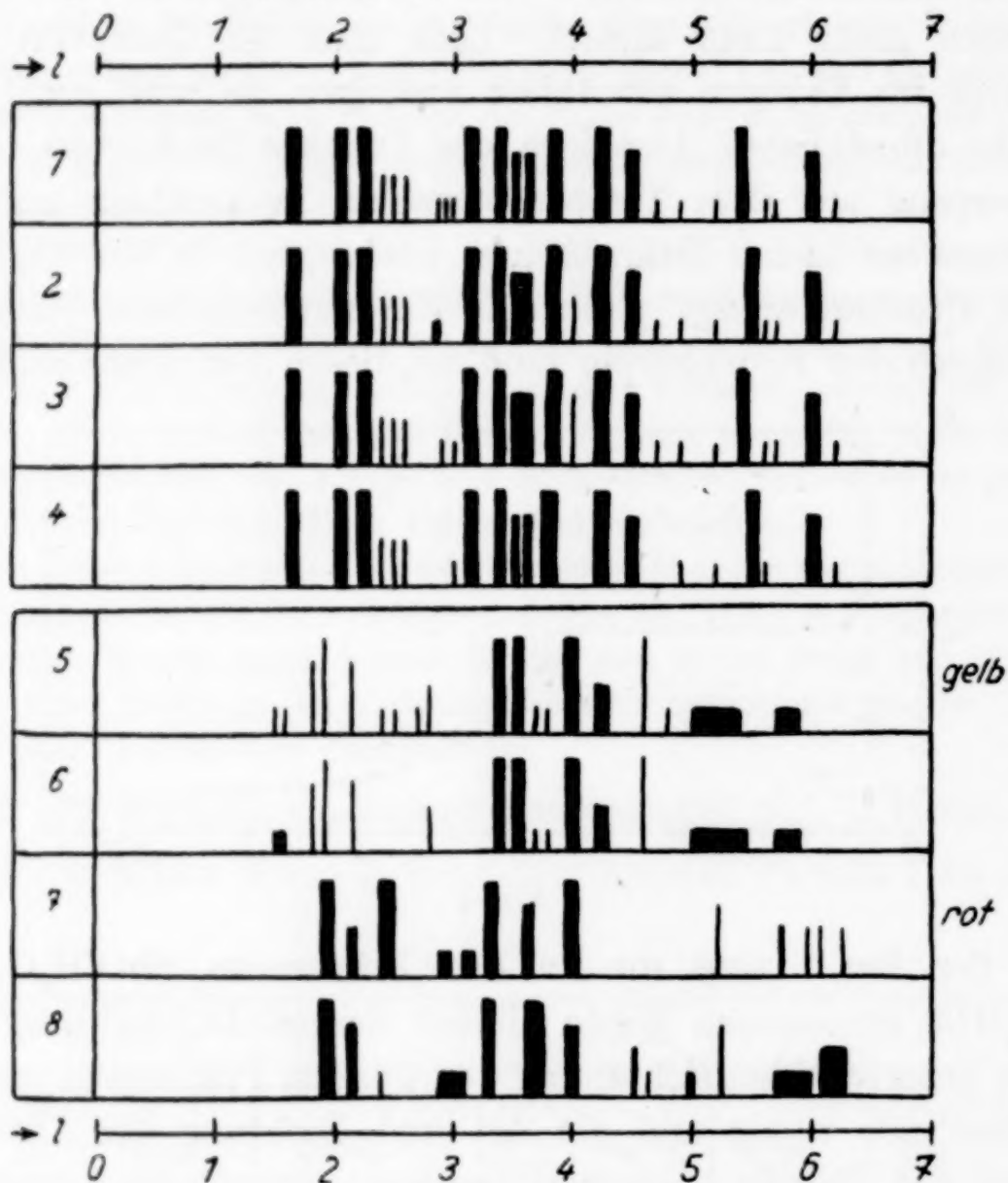


Fig. 2

schwächer als bei den vorigen drei Aufnahmen. — Nr. 5: Präparat $\text{PbO}(1)$. — Nr. 6: Präparat $\text{PbO}(2)$; die Linien sind hier etwas weniger scharf als bei dem vorigen Bild. Auch unter längerer Einwirkung von Röntgenstrahlen oder von ultravioletten Strahlen ändert weder dieses noch das Präparat $\text{PbO}(1)$ seine Farbe.¹⁾ — Nr. 7: Präparat $\text{PbO}(6)$; sehr scharfe Linien. — Nr. 8: ist an dem im isobaren Abbau des Präparates $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(1)$ erhaltenen Entwässerungsprodukt aufgenommen worden.

¹⁾ Für die Ausführung der Versuche betreffend etwaige Farbänderungen unter dem Einfluß verschiedener Strahlungen sind wir Herrn Priv.-Doz. Dr. ULLRICH zu Dank verpflichtet.

4. Auswertung

Sämtliche bei dieser Arbeit beschriebenen Präparate, sowie auch deren Entwässerungsprodukte wurden niemals amorph, sondern stets kristallisiert angetroffen. Sie kristallisierten in einer der folgenden drei Gittertypen: Kristallgitter des „gelben Bleioxydes“, Kristallgitter des „roten Bleioxydes“ und Kristallgitter eines Hydrates, das wir als das „Bleioxyd-semi-Hydrat“ erkennen werden. In der Tabelle 2 muß als Röntgencharakteristik des gelben Bleioxyds das Debyeogramm Nr. 5, als diejenige des roten Bleioxyds das Debyeogramm Nr. 7 und als diejenige des Bleioxyd-semi-hydrats das Debyeogramm Nr. 1 angesehen werden. Andere als die drei so gekennzeichneten Kristallgitter wurden niemals angetroffen.

Angesichts einer so einfachen kristallographischen Sachlage ist die große Zahl von Bleioxydhydraten, welche die Literatur als definierte chemische Verbindungen bezeichnet, überraschend. Man findet Angaben über folgende Verbindungen: $\text{PbO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbO} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbO} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbO} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbO} \cdot 0,375\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbO} \cdot 0,333\text{H}_2\text{O}$ und $\text{PbO} \cdot 0,167\text{H}_2\text{O}$. Die meisten dieser Angaben stützen sich jedoch ausschließlich auf das analytisch-chemische Ergebnis, ohne zu der Frage nach der Einheitlichkeit und den chemischen Charakter der untersuchten Präparate Stellung zu nehmen.

Demgegenüber mußten wir auf Grund unserer Untersuchungsmethoden, welche an zahlreichen, sehr verschiedenartig hergestellten Präparaten angewendet wurden, feststellen, daß man stets nur zu dem gleichen Hydrat gelangt; dies ist das Bleioxyd-semi-hydrat $= \text{PbO} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. — Ein Präparat, das praktisch ausschließlich aus diesem besteht, ist unser Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(1)$.

Das Verhalten des Bleioxyd-semi-hydrates bei der Entwässerung ist das folgende: Der über die Zusammensetzung $\text{PbO} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ hinausgehende Wassergehalt läßt sich rasch und leicht zum Beispiel im Exsiccator entfernen. Die Untersuchung des Präparates $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(5)$ zeigt, daß der Dampfdruck dieses Wassers sich kaum merklich von dem Dampfdruck des reinen Wassers unterscheidet, somit lediglich Feuchtigkeitswasser darstellt. Die isobare Entfernung des letzten halben Mols Wasser bedarf jedoch unter den gleichen Bedingungen einer erheblich gesteigerten Temperatur. Die weitere Entwässerungskurve zeigt von hier ab in erster Näherung einen treppenförmigen Verlauf, dessen streng horizontaler Ast genau mit dem Abszissenpunkt $n = 0,5\text{H}_2\text{O}$ zusammenfällt. Die weitere Entwässerung bringt keinen scharfen Vertikalabfall, sondern deutet auf das in solchen

Fällen meist beobachtete „zeolithische“ Verhalten. Demnach müssen bei der Entwässerung als Bodenkörper entweder einphasige Gebilde variabler Zusammensetzung entstehen, oder es beteiligen sich bei der Einstellung auf einen konstanten Wasserdampfdruck des Systems nicht nur die jeweils vorhandenen Phasengrenzflächen, sondern auch ein Teil oder das gesamte im Abbau entstandene Produkt.¹⁾ Die Debyeogramme, die bei teilweisen Entwässerungsprodukten aufgenommen wurden, zeigen deutliche Superpositionen der Grundtypen, aber kaum jemals Verschiebungen der Interferenzlinien; daher wird man eher auf den letzteren Tatbestand schließen. Bei einer unter dem konstanten Wasserdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ mm}$ durchgeführten Entwässerung, ist diese etwa bei der Temperatur von 110° bis zu der Zusammensetzung $\text{PbO} \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$ fortgeschritten.

Die Entwässerungskurve und die weiter unten zu besprechenden röntgenspektroskopischen Beobachtungen stimmen darin überein, daß sie weder bei den teilweisen Entwässerungsprodukten noch auch bei irgendeinem unserer sonstigen Präparate, auch nur dem mindesten Anhaltspunkt für die Existenz einer niederen chemischen Verbindung als das Semihydrat geben. Insbesondere muß berücksichtigt werden, daß auch die Entwässerungskurve derjenigen Präparate, welche nach Beendigung ihrer Herstellung einen höheren [Präparate $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}$ (5) und (4)] oder einen niederen [Präparate $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}$ (3), (6) und (10)] Wassergehalt als das Semihydrat besitzen mit der Entwässerungskurve des Präparats $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}$ (1) praktisch vollständig übereinstimmt. Auf eine Diskussion der Abhängigkeit der geringfügigen Unterschiede, welche die verschiedenen Präparate in ihren Entwässerungskurven zeigen, und der Herstellungsbedingungen, kann hier überhaupt verzichtet werden.

Daß es sich bei unserem Semihydrat [z. B. Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}$ (1)] um einen chemisch einheitlichen Stoff und nicht etwa um ein Gemisch eines niederen und höheren Hydrats (z. B. von PbO und $\text{Pb}(\text{OH})_2$) handelt, geht eindeutig aus folgendem hervor: Das Debyeogramm des Semihydrats (Fig. 2, Debyeogramm Nr. 1) hat nicht die mindesten Anzeichen der für das Bleioxyd charakteristischen Linien: insbesondere fehlt sowohl die für das gelbe als auch für das rote Bleioxyd charakteristische starke Linie bei $l = 4,0 \text{ cm}$. Irgendwelche andere niedere Hydrate, die bei einer Mischung in Betracht kommen könnten, gibt es aber — gemäß den obigen Darlegungen — nicht.

¹⁾ Theorie von CH. SLONIM, Z. Elektrochem. **36** (1930), 439.

Demgegenüber zeigen die Präparate $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(6)$ und (7) mit einer Zusammensetzung $\text{PbO} \cdot 0,417\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{PbO} \cdot 0,457\text{H}_2\text{O}$ bereits sehr schwach aber deutlich die wichtigsten Bleioxydlinien, sie enthalten also bereits eine kleine Menge Bleioxyd. In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß das Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(1)$ rein weiß, hingegen zum Beispiel die Präparate $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(6)$ und (7) bereits gelblich sind. — Des ferneren kann man aus der Tatsache, daß ein Wasserverlust von etwa $0,02\text{H}_2\text{O}$ bereits einen deutlichen Übergang von weiß in gelb bewirkt, schließen, daß im Falle einer Mischung von äquivalenten Teilen PbO und eines weißen $\text{Pb}(\text{OH})_2$ diese Mischung deutlich gelb sein müßte. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß fast alle durch Fällung entstandenen Präparate unabhängig von der Art der Trocknung stets recht angenähert die Zusammensetzung $\text{PbO} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ergaben.

Beachtenswert ist ferner, daß das durch Fällung einer Kaliumplumbitlösung mit Essigsäure entstandene Präparat $[\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(10)]$ sich nach unserer Untersuchungsmethodik als praktisch identisch erweist mit den durch Fällung eines Bleisalzes mit Ammoniak entstandenen Präparaten.

Eine Auswertung des Debyeogramms eines Bleioxydhydrats im Interesse der Aufklärung der Gitterstruktur ist von NATTA¹⁾ versucht worden. Indessen wird dort weder eine Herstellungsvorschrift, noch eine Analyse, noch eine Formel mitgeteilt. Man darf vermuten, daß bei diesen Untersuchungen (wohl zu Unrecht) angenommen wurde, eine Verbindung $\text{Pb}(\text{OH})_2$ in Händen zu haben.

Das Bleioxyd-semi-hydrat hat unter den Verhältnissen, wie sie im chemischen Laboratorium erreicht werden, kein stabiles Existenzgebiet. Dies folgt vor allem aus dem Vergleich der Vorgeschichte der Präparate $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(9)$ und $\text{PbO}(4)$. In dem ersteren Fall wurde das Oxydhydrat im Bombenrohr zum Oxyd abgebaut, während umgekehrt im zweiten Fall unter den gleichen Verhältnissen das Oxydhydrat aus dem Oxyd und dem Wasser nicht entstand. Auch sonst sind keine Bedingungen bekannt, bei denen durch direkte Addition des Oxyds mit Wasser, das Oxydhydrat entstehen würde [vgl. hierzu Präparat $\text{PbO}(3)$]. Insbesondere ist es also auch nicht möglich, auf einem Wege, welcher der thermischen Dissoziation des Oxydhydrats in thermodynamisch reversibler Weise entgegengesetzt verlaufen würde, zu dem Oxydhydrat zu gelangen. Dementsprechend sind auch die von uns während der isobaren Entwässerung gemessenen Druck-

¹⁾ G. NATTA, Gazz. chim. ital. 50 (1928), 344; Chem. Zbl. 1928 II 963.

werte — trotz ihrer guten Reproduzierbarkeit — keine echten thermodynamischen Gleichgewichtswerte. Da es innerhalb des Systems $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}$ an jedweden thermochemischen Messungen heute noch fehlt, muß man einstweilen auf eine thermochemische Bestätigung dieser Aussagen verzichten. Die geringfügigen aber deutlichen Zersetzungen, welche die Präparate $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}$ (3), (6) und (10) aufweisen, stehen gleichfalls mit der von uns gefolgerten Unbeständigkeit im Einklang.

Stöchiometrisch-chemisch konstituierte Oxydhydrate mit einem geringeren Wassergehalt als er dem Semihydrat entspricht, sind von uns nicht gefaßt worden; aber auch die Angaben der anderen Autoren über solche niedere Verbindungen erscheinen uns nicht genügend beweiskräftig¹⁾; die von uns beobachtete Zersetzlichkeit und der zum Teil zeolithische Charakter der Entwässerungskurve würde zumindest ebenso gut die solchen Angaben zugrunde liegenden Beobachtungen erklären. Wir konnten aber auch keine Hydrate fassen, deren Wassergehalt höher als derjenige des Semihydrates wäre. Insbesondere haben einige Arbeitsvorschriften, welche nach den Angaben der Literatur zum Monohydrat führen sollen, in unseren Händen gleichfalls das Semihydrat ergeben. Eine wichtige Angabe von E. MÜLLER²⁾, derzufolge sich ein Monohydrat aus einer mit einem niederen Hydrat gesättigten Lösung ausscheidet, konnte mit Rücksicht auf die auch von diesem Autor betonte Langsamkeit des Vorganges und die geringen Ausbeuten mit unseren Methoden nicht geprüft werden.

Über die wasserfreien Oxyde läßt sich folgendes sagen: Es bestehen von Bleioxyd zwei verschiedene Modifikationen, welche als gelbe und als rote Modifikation unterschieden werden. Die Röntgencharakteristik der gelben Modifikation ist zum Beispiel in der Fig. 2 als Debyeogramm Nr. 5, diejenige der roten Modifikation als Debyeogramm Nr. 7 wiedergegeben.³⁾ Die Gesamtheit der in der Literatur

¹⁾ Andere Herstellungsvorschriften, als die von uns für das Semihydrat angegebenen begünstigen die Wasserabspaltung; wenn man die Präparate bei 100° bis zur beginnenden Rosafärbung trocknet, so erhält man Gemische von der ungefähren Zusammensetzung $\text{PbO} \cdot 0,33 \text{H}_2\text{O}$.

²⁾ E. MÜLLER, Z. phys. Chem. 114 (1925), 152. — Über andere Hydrate vgl. auch die Arbeiten von S. GLASSTONE, Journ. Chem. Soc. 119 (1921), 1689, 1914; 121 (1922), 58; M. PLEISSNER, Arbeiten a. d. Kais. Gesundheitsamte 26 (1907), 384 u. a. O.

³⁾ Mit der Auswertung der Röntgenogramme der beiden Bleioxydmodifikationen haben sich befaßt: F. HALLA u. F. PAWLEK, Z. phys. Chem. 128 (1927), 49; R. G. DICKINSON u. J. B. FRIAUF, Journ. Am. Chem. Soc. 46 (1924), 2457; vgl. hierzu auch die kristallographischen Untersuchungen von E. S. LARSEN, Am. Mineralogist 2 (1917), 18.

aufgenommenen Daten zwingt zu der Annahme, daß es sich hier um enantiotrope Modifikationen handelt, wobei die gelbe Modifikation bei höheren, die rote Modifikation bei tieferen Temperaturen die beständige Form darstellt. Nach JÄGER und GERMS¹⁾ liegt der Umwandlungspunkt bei 587°. Trotz dieser Sachlage wird auch bei Zimmertemperatur meist nicht die hier zuständige rote, sondern die gelbe Modifikation angetroffen. Mit der Frage nach den Entstehungsbedingungen der einen oder anderen Form haben sich V. KOHLSCHÜTTER und H. ROESTI²⁾ eingehend befaßt.

Hier interessiert vor allem die Frage nach den Formen des Bleioxyds, welche bei den Entwässerungen der Bleioxydhydrate entstehen.

Wir haben hierzu folgende Beobachtung gemacht: Bei den Entwässerungen des Semihydrats, welche die Abgabe kleinerer Mengen Wasser betreffen und welche bei verhältnismäßig niederen Temperaturen durchgeführt worden sind, entsteht das gelbe Bleioxyd. Diese Aussage stützt sich auf die Beobachtung, derzufolge sämtliche Präparate im ersten Teil ihrer Entwässerung gelbe Bodenkörper geben (vgl. Tabelle 1) und derzufolge auch die frisch hergestellten Präparate, welche einen etwas geringeren Wassergehalt haben als es dem Semihydrat entspricht, mit gelber Farbe auftreten, so z. B. das Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(6)$. Bei diesem letzteren [und noch stärker bei dem Präparat $\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}(7)$] geht die Anwesenheit eines Bleioxyds aus den bei $l = 4,0$ cm wahrnehmbaren Linien hervor, ohne daß allerdings auf dieser Grundlage die Entscheidung möglich wäre, ob diese Interferenz von gelben oder roten Bleioxyd verursacht ist. Hingegen läßt sich nach der vollständigen Entwässerung (Fig. 2, Debyeogramm Nr. 8) an dem Auftreten der Linie $l = 4,55$ cm wohl mit Sicherheit feststellen, daß hier geringe Mengen gelben Bleioxyds vorliegen.

Wird während der isobaren Entwässerung die Temperatur auf etwa über 100° gesteigert — was bei unseren Versuchsreihen einer Zusammensetzung des Bodenkörpers mit weniger Wasser als etwa $\text{PbO} \cdot 0,35\text{H}_2\text{O}$ entspricht — so ist jetzt das Entwässerungsprodukt rotes Bleioxyd. Einen Fingerzeig in dieser Richtung gibt schon die Beobachtung der Farbänderungen des Bodenkörpers, welcher von der angegebenen Zusammensetzung an eine zinnoberrote bis karminrote Farbe annimmt (vgl. Tabelle 1). Den zuverlässigen Beweis liefert das Debyeogramm (Fig. 2, Debyeogramm Nr. 8), demzufolge der größte Teil

¹⁾ F. M. JÄGER u. H. C. GERMS, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 145.

²⁾ V. KOHLSCHÜTTER u. H. ROESTI, Ber. d. D. Chem. Ges. 56 (1923), 275.

unseres Entwässerungsproduktes aus rotem Bleioxyd bestehen muß und nur sehr geringe Mengen gelben Bleioxyds gleichzeitig vorhanden sind.

Diese Beobachtungen bezüglich des Entstehens der gelben und roten Modifikationen des Bleioxyds lassen sich folgendermaßen erklären: Innerhalb der Temperaturbereiche, die unsere Entwässerungsversuche umfaßten, stellt das rote Bleioxyd den endgültigen stabilen Zustand dar; der bekannten Stufenregel zufolge entsteht aber zunächst fast immer das gelbe Bleioxyd. Innerhalb des Existenzgebietes des roten Bleioxyds wird die Umwandlung von gelben in rotes Bleioxyd um so rascher erfolgen müssen, je höher die Temperatur ist. So wird es innerhalb unserer Entwässerungsversuche bei den niederen Temperaturen bei einer Bildung des gelben Bleioxyds bleiben, während die höheren Temperaturen bis zur Bildung des roten Bleioxyds führen. Indessen ist nicht nur die Temperatur allein für die Geschwindigkeit der Umwandlung maßgebend. Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird auch um so größer sein, je aktiver das entstehende Bleioxyd ist. Ein eben entstandenes Bleioxyd, das sich noch in den Phasengrenzflächen befindet, wird man als aktiver ansehen müssen, im Vergleich zu einem Bleioxyd, welches bereits geschlossene Aggregate bildet. So wird es verständlich, daß ein eben entstehendes Bleioxyd schon bei etwa 100° eine merkliche Geschwindigkeit der Umwandlung in rotes Bleioxyd zeigt, während man bei einem Erhitzen eines fertig gebildeten gelben Bleioxyds auf diese Temperaturen keine nachweisbare Umwandlungsgeschwindigkeit feststellen kann. Demzufolge wird auch bei dem vollständigen Entwässern ein Bodenkörper zurückbleiben, der ein Gemisch aus gelben und roten Bleioxyd darstellt; das erstere ist bereits bei tieferen Temperaturen entstanden und nachträglich auf die höhere Temperatur gebracht worden; das letztere hingegen hat sich erst bei den höheren Temperaturen aus dem Hydrat gebildet.

Einer besonderen Aufmerksamkeit bedarf die — namentlich von R. RUER¹⁾ studierte — Erscheinung, derzufolge durch Reiben oder mechanischen Druck die gelben Bleioxydpräparate sich rötlich färben [vgl. z. B. Präparat PbO(2)] und dementsprechend die Annahme einer Modifikationsänderung unter dem Einfluß des Reibens nahelegt. Nach unseren Ergebnissen kann auch bei längerem Reiben des gelben Bleioxyds, trotz der hierbei beobachtbaren Farbänderung, weder von

¹⁾ R. RUER, Z. anorg. Chem. 50 (1906), 265.

einer Modifikationsänderung noch von einer Oxydation zu Pb_3O_4 in nennenswerterem Ausmaße die Rede sein. (Identische Linien der Debyeogramme Nr. 5 und 6 in der Fig. 2, ferner ändert sich das Gewicht bei dem Übergang von Rot in Gelb nicht.) Will man nicht die Annahme machen, daß zur Erreichung der Farbänderung eine geringe, röntgenspektroskopisch nicht nachweisbare Umbildung ausreicht, so wird man im Hinblick auf die allgemeine Verbreiterung aller Interferenzlinien wohl zu der zweckmäßigen Annahme greifen, derzufolge z. B. das Präparat $\text{PbO}(2)$ einen ersten Schritt in dem Übergang von der gelben zur roten Modifikation darstellt.¹⁾

¹⁾ Die Unterscheidung der beiden bei dem Bleioxyd auftretenden Modifikationen durch die Farbangaben „rot“ und „gelb“ dürfte demnach nicht sehr glücklich gewählt sein. Vgl. hierzu auch den Vorstellungskreis von E. COHEN, Z. Elektrochem. **36** (1930), 726, in besonderer Anwendung auf die Modifikationen des Bleioxyds.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1931.

Tabelle 2
Zusammensetzung des weißen Körpers

Reihe	A				B			
	1	2	3	4	1	2	3	4
ZnO	71,15	75,15	87,17	85,80	78,00	84,17	89,90	—
CO ₂	16,31	13,14	4,29	—	15,95	7,48	1,71	—
H ₂ O	12,09	11,53	8,40	13,92	5,89	9,30	8,05	—

In anderen Versuchen wurde beobachtet, daß ungereinigtes Zink (ohne Entfernung von ZnO mittels HCl) schneller angegriffen wird, und daß die Menge des angewandten Zinks ausschlaggebend für die Angriffsgeschwindigkeit bei gleichbleibender Wassermenge ist.

Tabelle 3

Nr.	Kolben mit Watteverschluß	
	1	2
Gramm Zink	20,5	9,35
cm ³ H ₂ O	250	250
Gramm basisches Zinkcarbonat	0,45	0,16
Versuchsdauer	6 Monate	

Nach einiger Zeit nimmt die Oxydation ab, um dann später gänzlich aufzuhören. Der gebildete Körper schützt den Rest des Metalls gegen weiteren Angriff. Dies gilt nur für Versuche, bei denen Erschütterungen und Bewegungen des Kolbens vermieden werden. Einwandfrei läßt sich diese Behauptung nicht experimentell beweisen, da der Kolbenverschluß so gewählt werden mußte, daß die Luft einigermaßen freien Zutritt hatte; derart war bei dieser Anordnung eine Verdunstung des Wassers aus dem Kolben nicht zu vermeiden.

Tabelle 4

Nr.		Kolben mit Watteverschluß	
		1	2
Gesamtgewicht d. Kolbens mit H ₂ O + Zn. nach:	1 Monat	280,95	310,96
	2 Monaten	281,21	311,07
	3 Monaten	281,34	311,28
	5 Monaten	281,36	311,21

Im Widerspruch mit MOODY¹⁾ steht die Zusammensetzung des gebildeten wasserhaltigen Carbonates. Seine Formel kann nicht ZnCO₃·3Zn(OH)₂ sein, weil die in Tabelle 2 angeführten Zahlen mit

¹⁾ MOODY, Proc. chem. Soc. 19 (1903), 273.

dieser nicht übereinstimmen. Ebenso entspricht die Formel DAVIES¹⁾ mit $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{ZnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nicht der tatsächlichen Zusammensetzung des gebildeten basischen Carbonats. Es läßt sich keine Formel aufstellen, da die Analysenresultate für jeden Fall eine andere Zusammensetzung zeigen. Demnach ist die Angabe von ROTHE und HINRICHSSEN²⁾, daß feuchte Luft bei verschiedenem Gehalt an CO_2 nicht wesentlich verschieden auf Zink einwirkt, nicht richtig.

Der CO_2 -Gehalt fällt, wenn die Verschlüsse der Kolben so gewählt werden, daß die Luft nicht ganz ungehindert Zutritt hat. Im Falle vollkommenen Luftausschlusses hört aber die Oxydation des Metalles auf, wenn es chemisch rein ist (Versuch 4B). Wasser wird von chemisch reinem Zink nicht zersetzt. Unreines Zink (minimaler Gehalt an anderen Metallen) zersetzt Wasser auch ohne Luftzutritt (Versuch 4A). In diesem Falle fehlt der atmosphärische Sauerstoff und die Oxydation des Zinks findet dennoch statt. Demnach spielt bei diesen Vorgängen die Zersetzung des Wassers eine ausschlaggebende Rolle. Im Falle reinsten Zinks geht die Autoxydation vor sich, nur wenn CO_2 anwesend ist. Bei allen Untersuchungen über die Autoxydation des Zinks mit feuchter Luft entstehen basische Carbonate, es wurde aber niemals in Betracht gezogen, daß der bei diesen Vorgängen mitwirkende CO_2 -Gehalt der Luft einen bestimmten Einfluß ausübt. Demzufolge sind viele Angaben im Schrifttum und ihre Auslegungen betreffs der Autoxydation des Zinks widersprechend.³⁾ Nur SCHERINGA⁴⁾ beobachtet in CO_2 -haltigem Wasser H-Entwicklung und Bildung von basischen Zinkcarbonaten. Und MOODY⁵⁾ bemerkt, daß Salze, die sich weder mit CO_2 verbinden, noch durch dasselbe zersetzt werden, das Rosten nicht verhindern. Diese Angabe reiht sich in die oben angeführten Versuche widerspruchslos ein.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. COSTEANU, danke ich auch auf diesem Wege für sein Wohlwollen.

¹⁾ DAVIES, Journ. Soc. chem. Ind. 18 (1899), 102.

²⁾ ROTHE u. HINRICHSSEN, Mitt. Materialpr. 24 (1906), 275.

³⁾ BARNES u. SHEARER, Journ. phys. Chem. 12 (1908), 155, 468; DUNSTAN u. HILLE, Journ. chem. Soc. 99 (1911), II, 1851.

⁴⁾ SCHERINGA, Chem. Weekbl. 9 (1912), 11.

⁵⁾ MOODY, Journ. Soc. chem. Ind. 23 (1904), 475.

Cernăuți, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. März 1931.

Zur Kenntnis des Stickstoff-3-fluorids

Von OTTO RUFF

Mit 2 Figuren im Text

Seit der Entdeckung des NF_3 ¹⁾ sind wir unausgesetzt bemüht gewesen, unsere Kenntnis von den Bildungsbedingungen und Eigenschaften dieses Gases zu erweitern, dabei aber auf unerwartete Schwierigkeiten und bemerkenswerte Erscheinungen gestoßen. Die nähere Untersuchung der Bildungsbedingungen, welche wir gemeinsam mit Dipl.-Ing. H. WALLAUER und Dipl.-Ing. L. STAUB unternommen haben, bewies, daß das neue Gas bei der Elektrolyse von Ammoniumbifluorid nicht primär, sondern als Zersetzungsprodukt eines wenig beständigen Ammin- oder Imminfluorids²⁾ neben wohl noch anderen Fluoriden entsteht und daß es durch diese Stoffe zunächst mehr oder weniger verunreinigt ist. Dasselbe Bild brachte uns eine Untersuchung mit Dipl.-Ing. E. HANKE über die Einwirkung von Fluor auf Ammoniak. Auch hier war das zunächst faßbare Reaktionsprodukt neben Stickstoff NF_3 und entstand neben anderen Fluoriden je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Menge. Daß wir unter diesen Umständen bemüht sein mußten, den Reinheitsgrad des NF_3 zu sichern und dessen Eigenschaften schärfer zu kennzeichnen, bedarf keiner weiteren Begründung.

Wir fanden es zweckmäßig, das Rohgas aus dem Elektrolyseur zunächst in einem Gasometer über etwa 1%iger Natronlauge aufzubewahren, um die Verunreinigungen durch hydrolytische Spaltung so weit als möglich zu beseitigen, das Gas dann zu verflüssigen und zu fraktionieren, derart, daß es auch noch bei -190° wasserklar bleibt. Für physiologische Zwecke bedurfte das Gas noch einer weiteren Reinigung vor der Fraktionierung; es wurde durch heiße, etwa 15%ige Jodwasserstoffsäure hindurchgeleitet. Die physikalischen Eigenschaften des so gereinigten Gases fanden sich in befriedigender Übereinstimmung mit den früher beschriebenen. Neu bestimmten

¹⁾ O. RUFF, J. FISCHER u. F. LUFT, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 423.

²⁾ D. R. P. 518202 v. 2. Februar 1930.

wir die Dichte des flüssigen Fluorids über ein größeres Temperaturintervall weg; sie ergab für die Schmelztemperatur bei 56° abs. $d_{fl.} = 1,92$, und für die Siedetemperatur bei 153° abs. $d_{fl.} = 1,75$. Die Kenntnis der physiologischen Eigenschaften des Gases vermittelte uns Herr Dr. HECHT bei der I. G. Farbenindustrie in Elberfeld. Viel Zeit haben wir auf die Erweiterung unserer Kenntnis von den chemischen Eigenschaften des Gases verwendet, besonders im Hinblick auf die Möglichkeit einer Bildung höherer oder niederer Fluoride des Stickstoffs. Die erhebliche Bildungswärme des NF_3 von $\sim +26 \text{ Cal}^1$) spricht für die Existenzmöglichkeit solcher. Strukturchemisch ist die Existenz des NF_5 in Anbetracht des kleinen Wirkungsradius des fünfwertigen Stickstoffs wenig wahrscheinlich. Die experimentelle Prüfung der Fragen hat bis jetzt zu keinem abschließenden Ergebnis geführt; sie wird aber wieder aufgenommen werden müssen, wenn es gelungen ist, die eingangs erwähnten Stickstofffluoride hinsichtlich ihrer Bildungsbedingungen und Eigenschaften eindeutig zu kennzeichnen.

I. Die Reinigung des Rohgases

Zur Reinigung des im Gasometer gesammelten Rohgases (vgl. o.) ist eine sorgsame Fraktionierung unter Ausschluß von Luft nötig. Wir verwenden dafür den in der Arbeit über das Sauerstofffluorid²⁾ beschriebenen Apparat. Meist ist eine dreimalige Destillation nötig, bis das NF_3 verflüssigt bei -190° völlig klar bleibt. Eine Trübung bei dieser Temperatur verrät die Gegenwart von N_2O . Ein anderes Kriterium der Reinheit gibt die Behandlung des Gases mit etwa 15%iger kalter Jod-Wasserstoffsäure, mit der es sich wesentlich langsamer als die andern Stickstofffluoride umsetzt.

Das Gas kann als rein gelten, wenn davon etwa 100 cm^3 in einem luftfreien Kolben mit Glashahn innerhalb 24 Stunden bei Zimmertemperatur nicht mehr als $1,6 \text{ cm}^3$ n/10-Jod (entsprechend etwa $0,6 \text{ cm}^3$ NF_3) freimachen.

Die Dichte des Gases, bezogen auf $H_2 = 2$, sei dann wenigstens 70,8, entsprechend einem Reinheitsgrad von $>98,5\%$.

Zur Aufbewahrung füllen wir dieses Gas in kleine Druckflaschen von 1—2 Liter Inhalt (*B* in Fig. 1) wie folgt:

Das Gas wird aus der Vorlage des Fraktioniergeräts in die sorgsam luftleer gemachte Apparatur der beistehenden Fig. 1 eingelassen und hier in dem durch

¹⁾ O. RUFF u. H. WALLAUER, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 421.

²⁾ O. RUFF u. W. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 259.

flüssige Luft gekühlten, kleinen Stahlgefäß *A* verdichtet. Nun wird das Ventil bei *C* geschlossen, die Kühlung von *A* langsam entfernt und dadurch das Gas

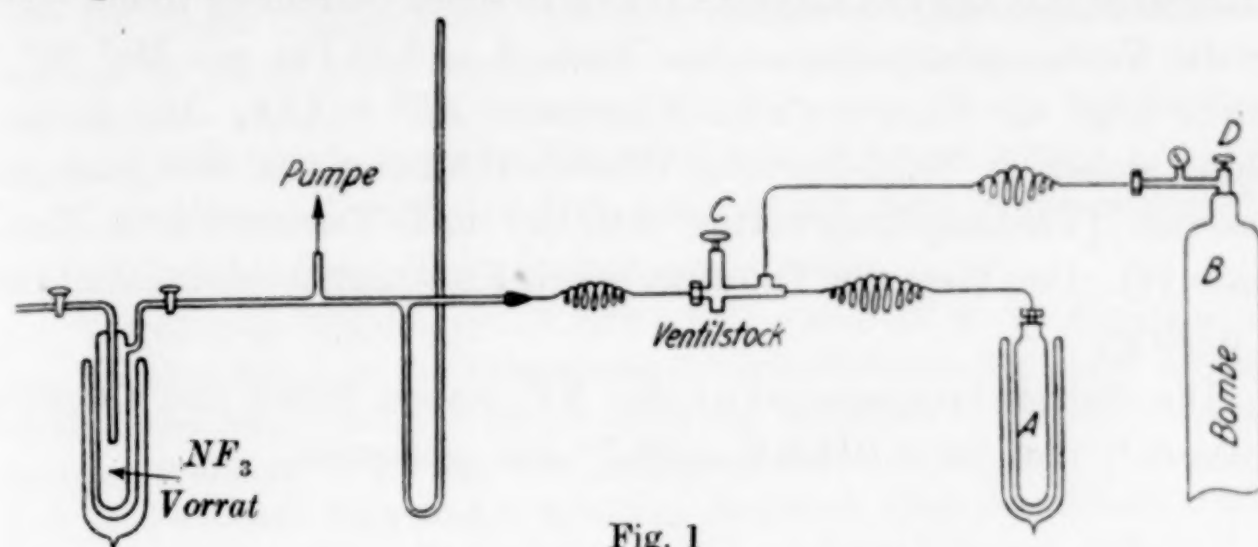


Fig. 1

nach *B* übergetrieben. Wenn *A* Zimmertemperatur erreicht hat, wird das Ventil bei *D* geschlossen und das in *A* verbliebene Restgas nach dem Öffnen von *C* durch Kühlen der Vorlage *V* mit flüssiger Luft in diese zurückgezogen.

II. Die äußeren Eigenschaften des NF_3

Das reine Stickstoff-3-fluorid ist als Gas und Flüssigkeit völlig farblos und darf auch in stark gekühlter flüssiger Luft keine Trübung zeigen. Es riecht ein wenig mulmigfaul.

Der Dampfdruck des NF_3 ist schon früher¹⁾ gemessen und die Siedetemperatur unter 760 mm Druck mit einem Pentanthermometer bei -119°C gefunden worden. Die Messungen wurden gemeinsam mit H. WALLAUER wiederholt; an Stelle des Pentanthermometers wurde ein Thermoelement verwendet. Für jeden gemessenen Punkt wurde eine Einstellzeit von 15–20 Minuten innegehalten. Das Ergebnis der Messungen zeigt die folgende Tabelle:

Dampfdruck des NF_3

Nr.	t°	p/mm	$1/T \cdot 10^3$	$\log p$	p berechnet
1	-123	652	6,67	2,814	652
2	-125	557	6,75	2,75	590
3	-135	325	7,24	2,512	329
4	-143	196	7,69	2,292	192
5	-160	49	8,85	1,690	48
6	-171	15	9,80	1,176	15,5
7	-178	7	10,52	0,845	6,6
8	-182	3,7	11,00	0,568	3,7
9	-183	3,0	11,11	0,477	3,2
Sp.	-120	760,0	6,53		

Die Zahlen der letzten senkrechten Reihe der Tabelle sind nach der Gleichung: $\log p = 6,27 - 0,51835 \cdot 10^3 \cdot 1/T$ berechnet worden.

¹⁾ O. RUFF, J. FISCHER u. F. LUFT, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 421.

Die Gleichung ergibt für 760 mm Druck die Siedetemperatur $-120^{\circ}\text{C} = 153^{\circ}\text{abs.}$ Mit der CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Gleichung findet man für die Verdampfungswärme den Wert $\Lambda = 2,38\text{ Cal pro Mol NF}_3$; daraus folgt als TROUTON'sche Konstante $\Lambda/T = 15,6$. Die älteren Zahlen stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den jetzt gemessenen (Verdampfungswärme 2,40 Cal und TROUTON'sche Konstante 16). Der Wert der TROUTON'schen Konstanten erscheint etwas zu niedrig.

Die Schmelztemperatur des NF_3 haben RUFF und CLUSIUS gemessen¹⁾ und zu $-216,6\text{ C} = 56,5^{\circ}\text{abs.}$ gefunden.

Das spezifische Gewicht des flüssigen NF_3 (gemeinsam mit W. MENZEL)

Für die Bestimmung des spezifischen Gewichts fand die bestehend gezeichnete Apparatur (Fig. 2) Verwendung.

A ist ein Vorratsgefäß für flüssiges NF_3 , D ein Meßgefäß für das Gas und B ein Pyknometer aus Quarz mit engem graduierten Rohransatz. Das Pykno-

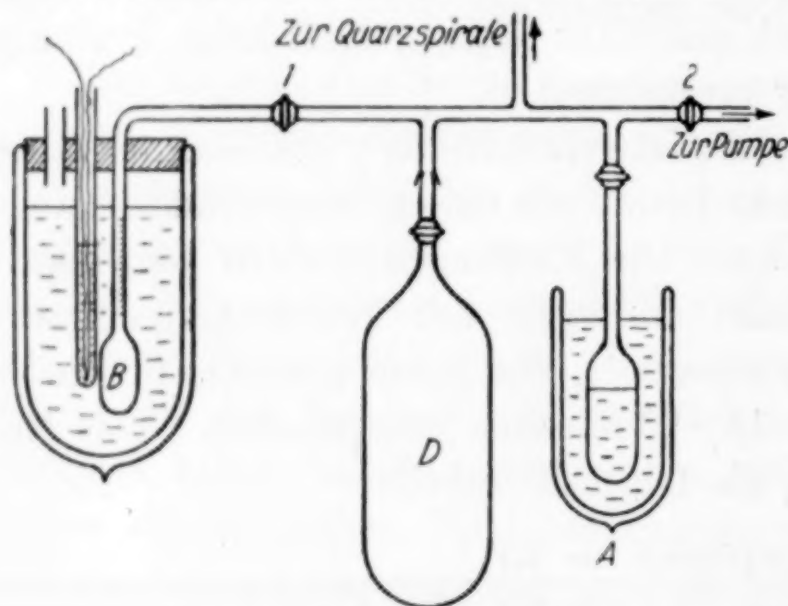


Fig. 2

meter befindet sich zugleich mit dem Thermoelement in einem Tieftemperaturbad aus gekühltem Petroläther oder flüssiger Luft. Das Volumen der gesamten Apparatur vom Pyknometer über Hahn 1 bis Hahn 2 und der Ansatzstücke bis zu den zwei unteren Hähnen sowie der Quarzspirale betrug $39,7\text{ cm}^3$, das Volumen der Apparatur zwischen dem Hahn 1 und 2 und ihrer Ansatzstücke $29,4\text{ cm}^3$, das Volumen des Pyknometers und seines Zylinder-

rohres bis Hahn 1 $= 10,3\text{ cm}^3$, das Volumen des Kolbens D $527,8\text{ cm}^3$.

Die Bestimmung selbst geschah wie folgt:

Die gesamte Apparatur wird einschließlich des Gefäßes D , während das Vorratsgefäß A in flüssiger Luft steckt und sein Zuleitungshahn geschlossen ist, völlig leer gepumpt. Dann werden die Hähne 1 und 2 geschlossen und das NF_3 aus dem Vorratsgefäß in den Kolben D eingelassen. Der Kolben D wird gewogen und auf diese Weise sein Inhalt an NF_3 festgestellt; dann wird er an die Apparatur wieder angesetzt und diese zwischen Hahn 1 und 2 leergepumpt. Nun werden die Hähne von D und Nr. 1 geöffnet und das NF_3 durch Abkühlen mit flüssiger Luft in dem Pyknometer verdichtet. Dann wird der Eindruck genau gemessen

¹⁾ O. RUFF u. K. CLUSIUS, Z. anorg. u. allg. Chem. 190 (1930), 267.

und Hahn 1 geschlossen. Schließlich wird die Menge des nach dem Verdichten im Pyknometer im Kolben *D* und der übrigen Apparatur verbliebenen gasförmigen NF_3 aus diesem Enddruck und den oben erwähnten Volumengrößen berechnet und von der Menge des in dem Kolben *D* abgewogenen Gases in Abzug gebracht. Das Einlassen von Gas wird in dieser Weise fortgesetzt, bis das Pyknometer genügend gefüllt ist. In unserem Fall waren zwei Füllungen nötig.

Zur Messung wird das Pyknometer mit dem Thermoelement in Bäder verschiedener Temperatur eingetaucht.

I. Füllung: Eingewogen = 1,5273 g NF_3 ; Enddruck in der Apparatur nach dem Überdestillieren in das Pyknometer 0,6 mm; Volumen des in der Apparatur verbliebenen $\text{NF}_3 = 527,8 + 29,4 = 557,2 \text{ cm}^3$ bis Hahn 1; $t = 18^\circ$; reduziertes Volumen $0,413 \text{ cm}^3 = 1,3 \text{ mg}$; also im Pyknometer 1,5260 g.

II. Füllung: Eingewogen 0,7833 g; Enddruck nach dem Überdestillieren 0,6 mm; Restgas $273 + 29,4 = 302,4 \text{ cm}^3$, reduziertes Volumen $0,224 \text{ cm}^3$ entsprechend 0,7 mg, also im Pyknometerraum 0,7826 g und insgesamt im Pyknometer $1,5260 + 0,7826 = 2,3086 \text{ g}$.

Das Ergebnis der Messungen enthält die folgende Tabelle.

Spezifisches Gewicht des flüssigen NF_3

t°	Dampfdruck des NF_3 mm	Flüssige Phase		Gasförmige Phase		Spez. Gew.
		g	cm^3	g	cm^3	
-131,5	405	2,2937	1,482	0,0149	8,8	1,548
-129	468	2,2914	1,491	0,0172	8,8	1,537
-125,5	570	2,2877	1,500	0,0209	8,8	1,525
-120	762	2,2806	1,516	0,0280	8,8	1,504
-125,5	570	2,2877	1,500	0,0209	8,8	1,525
-123	652	2,2847	1,509	0,0239	8,8	1,514
-127,5	509	2,2899	1,491	0,0187	8,8	1,536
-123	652	2,2847	1,509	0,0239	8,8	1,514
-135	329	2,2965	1,465	0,0121	8,8	1,568
-132,5	381	2,2946	1,473	0,0140	8,8	1,558
-127,5	509	2,2899	1,491	0,0187	8,8	1,536
-123	652	2,2847	1,509	0,0239	8,8	1,514
-192	0,7	2,3086	1,274	—	9,0	1,812

Die Werte der Spalte 2 sind der Dampfdruckkurve des NF_3 entnommen. Das Volumen der flüssigen Phase (Spalte 4) ergab sich aus der Eichkurve des Pyknometers, die durch Ausmessen mit Quecksilber bei 13°C gewonnen worden war. Für die Gasphase im Pyknometerraum (Spalte 6) blieb dann die Differenz $10,3 - \text{flüssige Phase} = 8,8 \text{ cm}^3$; ihr Gewicht (Spalte 5) ist unter Berücksichtigung des Druckes berechnet worden, z. B. $\frac{8,8 \cdot 405 \cdot 71}{760 \cdot 22,4} = 14,9 \text{ mg}$. Eine Temperaturkorrektur wurde für die Gasphase nicht angebracht, da sich der kleinere Teil des NF_3 bei tieferer Temperatur, der größere dagegen bei Zimmertemperatur befand, was praktisch der Gesamttemperatur von 0° etwa gleich kam. Für das Gewicht der flüssigen Phase blieb dann $2,3086 - \text{Gasphase}$ (Spalte 3).

Die Dichtewerte liegen sämtlich auf einer geraden Linie und finden in dem durchgemessenen Temperaturintervall in der Gleichung:

$$d = 2,162 - 0,004316 T$$

ihren Ausdruck. Extrapoliert man bis zur Schmelztemperatur bei $56,5^{\circ}$ abs., so ist das spez. Gewicht des NF_3 bei dieser Temperatur $d_{11} = 1,92$, also das Molekularvolum 37.

III. Die physiologischen Eigenschaften des NF_3 nach Versuchen des Herrn Dr. Hecht in der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.

Die Versuche sind lediglich zur Orientierung über die typischen Eigenschaften des NF_3 ausgeführt worden und geben dementsprechend natürlich kein Bild von allen toxikologischen Einzelheiten. Trotzdem gestatten sie einen ausreichenden Überblick über das Vergiftungsbild.

Stickstoff-3-fluorid wurde in Mischungen mit Luft zur Einwirkung auf Tiere gebracht. Weiße Mäuse vertrugen einstündigen Aufenthalt in einer Atmosphäre mit bis zu 0,2 Vol.-% NF_3 ohne jede Schädigung. Ein Gehalt von 0,5% führte innerhalb einer Stunde zu deutlicher Cyanose, von der sich die Tiere im Verlauf einiger Tage langsam erholten. 1,0% war im Verlauf von 40 Minuten tödlich; auch dabei kam als einziges Symptom stärkste Cyanose und Kurzatmigkeit zur Beobachtung, dagegen keine Zeichen von Reizwirkung, narkotischer oder erregender Wirkung.

Eine Katze befand sich in einem Käfig, durch den in der Minute 4 Liter Frischluft gesaugt wurden. Dieser Luft wurden 20 Minuten lang $40 \text{ cm}^3 \text{ NF}_3$ pro Minute, also 1,0 Vol.-% beigegeben. Auch dieses Tier zeigte keine Zeichen von lokaler Reizwirkung; wohl aber eine gewisse zentrale Erregung, die sich in starkem Bewegungsdrang äußerte. Die Bewegungen waren völlig koordiniert; in den letzten Minuten des Versuchs saß das Tier wieder ruhig; nach Beendigung zeigte es sich sehr hinfällig; es bestand keine wesentliche Cyanose, nach 4 Stunden war es tot. Die Sektion zeigte normale Färbung und Durchblutung der Organe, spez. die Lungen waren blaß und von normalem Blutgehalt.

Vergiftungsmechanismus und Todesursache sind zweifellos in Zusammenhang zu bringen mit einer starken Affinität des Stickstoff-3-fluorids zum Blutfarbstoff, die sich z. B. in folgendem Versuch demonstriert:

$10,0 \text{ cm}^3$ einer etwa 1%igen (Hunde-)Hämoglobinlösung wurden mit $1000,0 \text{ cm}^3$ 25%igem NF_3 -Luftgemisch geschüttelt. Dabei trat dunkelbraune Verfärbung ein; spektroskopisch ergab sich, daß der veränderte Farbstoff mit größter Wahrscheinlichkeit als Methämoglobin anzusprechen ist. In dem Blut der erwähnten Katze gelang allerdings der Methämoglobinnachweis nicht mit Sicherheit. Das

Blut der vergifteten Mäuse zeigte aber spektroskopisch den typischen Absorptionsstreifen des Methämoglobins im Rot.

Aus den bisherigen Versuchen ist zu schließen, daß das NF_3 im wesentlichen ein Blutgift ist, das die Sauerstoffübertragung durch den Blutfarbstoff ausschaltet und so den Tod herbeiführt. Ein sonstiger Angriffspunkt ist anscheinend nicht vorhanden. Auch eine Nephritis, die man nach Freiwerden von Fluoriden im Körper zu erwarten hätte, tritt offenbar nicht ein. Tiere, die die Cyanose überwunden haben, erholen sich endgültig.

Für Mikroorganismen ist das Stickstoff-3-fluorid harmlos. Mit Colibazillen, *Bact. pyocyaneus* und Staphylokokken beladene Fäden verweilten 7 Stunden in 25%iger NF_3 -Atmosphäre. Die Bakterien zeigten nach Abimpfung ungeschwächtes Wachstum.

Dem NF_3 kommt demnach u. E. nur toxikologische, aber keine pharmazeutische Bedeutung zu.

Nach unseren eigenen Erfahrungen ist das Arbeiten mit dem reinen NF_3 , wenn es nicht in größerer Konzentration eingeatmet wird, ungefährlich. Das rohe NF_3 scheint seiner Verunreinigungen wegen aber sehr giftig zu sein. Es veranlaßt, in größeren Mengen eingeatmet, Kopfschmerz, Erbrechen und Durchfall, die tagelang anhalten können.

IV. Die analytische Bestimmung des NF_3 (gemeinsam mit E. Hanke und L. Staub)

Die analytische Bestimmung des NF_3 geschieht am besten so, daß zunächst die reaktionsaktiveren Begleitgase durch Absorption mit kalter, etwa 10%iger Jodwasserstoffsäure und dann mit Lauge und Wasser entfernt werden. Ein Teil der Fremdgase setzt sich mit der Säure in wenigen Sekunden unter Abscheidung von Jod und Bildung von Ammoniak NH_3 um; ein anderer braucht längere Zeit. Nach dem Waschen mit Natronlauge und Wasser enthält das Gas nur noch Stickstoff als ein Zersetzungsprodukt der zunächst zerstörten Gase und N_2O .

In diesem Gasgemisch ist der Gehalt an NF_3 auf vier verschiedene Weisen festzustellen:

1. Durch Umsetzen mit Wasserdampf nach der Gleichung:
$$2\text{NF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}.$$

2. Durch Verbrennen des NF_3 mit H_2 nach der Reaktion $2\text{NF}_3 + 3\text{H}_2 = \text{N}_2 + 6\text{HF}$. Dieser beiden Möglichkeiten ist bereits früher gedacht, sie sind auch zunächst zur Analyse des NF_3 benützt worden¹⁾.

¹⁾ O. RUFF, J. FISCHER. F. LUFT, I. c.

3. Durch Umsetzen mit heißer Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung: $\text{NF}_3 + 7\text{HJ} = \text{NH}_4\text{J} + 3\text{J}_2 + 3\text{HF}$.

Zu dem in einem Quarzkolben mit Hahn enthaltenen Gas läßt man etwa 15—20%ige Jodwasserstoffsäure hinzutreten und erhitzt den Kolbeninhalt über dem Brenner bis fast zum Sieden. Dann wird der Kolben kräftig umgeschüttelt. In etwa 8 Stunden werden dabei etwa 60 cm³ NF₃ umgesetzt. Wesentlich für die einwandfreie Durchführung dieser Analyse ist, daß der Hahnverschluß trotz des Erhitzens dicht bleibt. Die ausgeschiedene Jodmenge wird titrimetrisch bestimmt.

Angewandt 18,42 bzw. 22,62 cm³ NF₃; gefunden 49,69 bzw. 60,77 cm³ n/10-Jod, anstatt 49,3 bzw. 60,6 cm³ — entsprechend 6,043 bzw. 6,018 cm³ n/10-Jod auf 1 Millimol NF₃.

Zur Ermittlung des Stickstoffgehaltes wird die titrierte Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und aus ihr das Ammoniak abdestilliert.

Gefunden auf 18,42 bzw. 22,62 cm³ NF₃ 18,48 bzw. 22,70 cm³ NH₃.

4. Durch Umsetzen des Gases mit metallischem Natrium nach der Reaktion: $2\text{NF}_3 + 6\text{Na} = \text{N}_2 + 6\text{NaF}$.

Die Reaktion zwischen NF₃ und Na tritt erst nach dem Erwärmen des Natriums, aber dann mit sehr starker Wärmeentwicklung ein. Sie muß deshalb in einem Quarzrohr ausgeführt werden. Ein die Analyse erschwerender Umstand ist, daß bei der Reaktion nicht bloß Stickstoff, sondern auch etwas Nitrid gebildet werden und daß die Gegenwart des Stickstoffs die Vollständigkeit des Umsatzes beeinträchtigt, derart, daß auch nach wiederholtem Überleiten des Gasgemisches über Natrium eine gewisse Menge NF₃ im N₂ verbleibt. Diese kann dadurch bestimmt werden, daß man das Volumen der Apparatur vorher genau ermittelt, nach dem Versuch den Druck von N₂ + NF₃ bei Zimmertemperatur bestimmt und dann die Hauptteile der Apparatur in flüssiger Luft kühlt und den Druck erneut mißt. Weil der Druck des NF₃ in flüssiger Luft nur etwa 0,5 mm beträgt, gestattet die Druckverminderung die Berechnung der nicht umgesetzten NF₃-Mengen.

Im einzelnen gehen wir wie folgt vor: An ein etwa 15 cm langes Quarzrohr, in dem sich ein Nickelschiffchen mit dem Natriummetall befindet, wird auf der einen Seite der Glaskolben bekannten Volums mit dem zu analysierenden Gas, auf der anderen Seite ein ebensolcher gefüllt mit N₂ angedichtet. Der zweite Kolben ist auch noch mit einem Manometer und einer Vakuumpumpe verbunden. Zwischen Manometer und Pumpe befindet sich ein Hahn. Die Apparatur wird luftleer gepumpt und zugleich das Natrium bis zum Schmelzen erhitzt, so lange

bis das Metall kein Gas mehr entwickelt. Nach dem Abkühlen wird der Hahn des zweiten Kolbens geöffnet und der in ihm enthaltene N_2 in die Apparatur eingelassen. Der sich nun einstellende Druck ergibt das Apparatvolumen bis zum ersten Kolben. Dann wird die Apparatur erneut luftleer gemacht und nach der Pumpe hin abgeschlossen. Nun wird das Natrium wieder bis zum Schmelzen erhitzt und aus dem ersten Kolben das NF_3 zugelassen. Mit hellem Licht verbrennt das Natrium. Aus zwei Volumina NF_3 entsteht etwas weniger als 1 Volumen N_2 , so lange bis sich der Druck in der ganzen Apparatur ausgeglichen hat. Durch abwechselndes Kühlen der Kolben 1 und 2 in flüssiger Luft wird das Gas so weit als möglich etwa 10mal über das Natrium weggezogen, dann läßt man wieder abkühlen auf Zimmertemperatur, bestimmt den Druck in der Apparatur, kühlt die beiden Kolben 1 und 2 in flüssiger Luft und bestimmt erneut den Druck, wenn Konstanz eingetreten ist (nach 1—2 Stunden).

Angewandt $83,6 \text{ cm}^3 NF_3$, (Dichte 70,9) mit $0,9\%$ N_2O ; gefunden $41,3 \text{ cm}^3$ Stickstoff + NF_3 und darin etwa $1 \text{ cm}^3 NF_3$.

Zur Bestimmung des Fluors und des an das Metall gebundenen Stickstoffs wird das Quarzrohr an einer Seite geöffnet und an einem Apparat angebaut, der das Zutropfen von Alkohol und Wasser und die Absorption des sich entwickelnden Ammoniaks in vorgelegter Säure gestattet. Ist alles Metall gelöst, so wird die Lösung in einen Kolben herausgespült und das Ammoniak aus diesem zu der erst erwähnten Säure hinzudestilliert.

Gefunden $0,27 \text{ cm}^3 NH_3$.

In der Lauge wird das Fluor in üblicher Weise bestimmt. Gefunden $0,2037 \text{ g}$ Fluor. Somit im ganzen gefunden $40,3 + 0,13 = 40,4 \text{ cm}^3 N_2$ gegenüber $41,7 \text{ cm}^3$ berechnet und $0,2037 \text{ g F}_2$ gegenüber $0,2084 \text{ g F}_2$ berechnet.

V. Das chemische Verhalten des NF_3 (gemeinsam mit H. Wallauer)¹⁾

In der ersten Veröffentlichung über das Stickstoff-3-fluorid ist die Beständigkeit des Gases gegenüber den gebräuchtesten Reagenzien wie H_2O , KOH , H_2SO_4 , Ag , MnO_2 und Glas erwähnt worden; ebenso auch, daß das Gas, wenn es trocken ist, beim Hindurchschlagen eines elektrischen Funkens nicht verändert wird, mit Wasserdampf und Wasserstoff aber nach dem Zünden mit einem Funken entsprechend dem im vorausgehenden Abschnitt Gesagten reagiert. Hinzuzufügen wäre hier nur, daß die Reaktion mit Wasserdampf am besten bei etwa 60° durchgeführt wird, damit das Gas bei der Zündung genügend Wasserdampf enthält.

Im folgenden beschreiben wir das Verhalten des NF_3 gegenüber einer größeren Zahl von Metallen, Metalloiden, Oxyden, Salzen, Flüssigkeiten und Gasen. Alle untersuchten Stoffe reagierten mit dem Gas, wenn überhaupt, dann erst nach mehr oder weniger starken Erwärmen.

¹⁾ Bezüglich der Einzelheiten vgl. die Dissertation von H. WALLAUER, Breslau 1931, Techn. Hochschule.

Reaktion des NF_3 mit Elementen, Oxyden und Salzen

Zur Durchführung der Versuche wurden kleine Röhren aus schwer schmelzbarem Glas, die den betreffenden Stoff enthielten, an die Vakuumapparatur angeschlossen, durch Erhitzen im Vakuum längere Zeit getrocknet, mit NF_3 bis zu Atmosphärendruck gefüllt und nun erwärmt, bis die Reaktion eintrat oder Rotglut erreicht war. Das Ergebnis zeigen die nachstehenden Tabellen.

	Reaktionsform	Einsetzen der Reaktion nach	Produkte
Li K	heftiges Erglühen heftige Feuererscheinung	gelindem Erwärmen geringem Erwärmen, kalt: Reaktion nur oberflächlich	LiF u. Li_3N KF , K_3N (?) und N_2
Na	ebenso	ebenso	ebenso
Cu	oberflächlich	schwachem Erglühen	grün u. bläulich schillernder Überzug v. Fluorid neben N_2 . Hauch von AgF
Ag	oberflächlich noch weniger	Rotglühen	
Mg	oberflächlich sehr träge	Rotglühen	weißer Überzug
Ca	Funkenbildung kleinster Teilchen, Bedeckung bei größeren	Rotglühen	CaF_2 und Ca_3N_2
Ba	weißer Rauch, helles Feuer	gelindem Erwärmen (etwa 200°)	BaF_2 u. Ba_3N_2
Zn	Feuererscheinung	etwa 200°	ZnF_2 (Spuren Nitrid?) N_2
Cd	oberflächlich	Schmelzen	grünliches Sublimat, Fluorid, Nitrid (?) N_2
Hg	oberflächlich Feuersternchen	gelindem Erhitzen Sieden	braungelber Beschlag von HgF HgF ; N_2
B	explosionsartig, helles Licht	Rotglut	BF_3 , N_2
Al	nichts, höchstens Überzug	—	—
C	nichts	—	—
Si	weiße Nebel, Feuer	etwa 500°	SiF_4 ; N_2
Sn	wie zuvor	etwa 500°	SnF_4 ; N_2
Pb	oberflächl. Angriff	Schmelzen	Weißer, schwachgelb gefärbter Überzug
P	nichts	—	—
As	fahlblaue Flamme	Erhitzen	AsF_3 ; N_2
Sb	weißer, gelbbrauner Dampf	gelindem Erwärmen	SbF_3 (?); N_2
Bi	nichts	—	—

	Reaktionsform	Einsetzen der Reaktion nach	Produkte
Cr, Mo, W, Mn, S Br, J, Co, Ni Fe Platinmetalle	nichts schwach. Aufglühen nichts	— Erhitzen starke Rotglut	— FeF ₂ (?) N ₂ —
CaO, MgO, ZnO, Al ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , PbO SiO ₂ ZrO ₂ , TiO ₂ , SnO ₂ , P ₂ O ₅	nichts braune Dämpfe ähnlich Feuererscheinung	— starkem Glühen — Schmelzen	— SiF ₄ ; Stickoxyde — gelb gefärbte Masse (?)
As ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃	Feuererscheinung	Erhitzen	Fluoride u. Stick- oxyde
Ta ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ , CrO ₃ MoO ₃ , WO ₃	nichts braune Dämpfe	— Rotglut	— Oxyfluoride u. Stickstoff
U ₃ O ₈ , MnO ₂ , Fe ₂ O ₃ KNO ₃ , AlCl ₃ HgCl ₂ , AgNO ₃ CuSO ₄	nichts Zersetzung	— Rotglut	— etwas rotbraunes, wohl basisches Sulfat od. Fluo- rid, etwas Stickstoff
KJ	Jodentwicklung	Erhitzen	J ₂ ; N ₂

Reaktion des NF₃ mit Gasen

Die Gase wurden im Verhältnis 1:1 mit NF₃ über Quecksilber in einem Reagenzglas gemischt und im Oberteil des Glases erwärmt.

	Reaktionsform	Einsetzen der Reaktion nach	Produkte
H ₂ , NH ₃ Leuchtgas CO CH ₄	Explosion mit lau- tem Knall Verpuffen Verätzung d. Glases od. scharfer Knall	dunkler Rotglut Erwärmen schwach. Erwärmen stärkerem Erhitzen	HF, N ₂ usw. NO, CF ₄ (?) HCN, HF ¹⁾
C ₂ H ₂ H ₂ S SO ₂	ähnlich scharfer Knall nichts	— Funken —	— nicht untersucht —

Reaktionen des NF₃ mit Flüssigkeiten

Das NF₃ wurde in Reagenzgläsern über Quecksilber abgesperrt und nach dem Zulassen verschiedener Flüssigkeiten über diesen einige Wochen lang aufbewahrt. In keinem Fall war eine merkliche Volumverminderung festzustellen. Verwendet wurden: H₂O, 20%

¹⁾ Wahrscheinliche Reaktionsform $\text{CH}_4 + \text{NF}_3 = 3\text{HF} + \text{HCN}$.

KOH, Barytwasser, etwa 20% CsOH, konz. Ammoniak, Lösungen von $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{Ag}(\text{OH}) \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{K}_2\text{HgJ}_4 + \text{KOH}$, NaHPbO_2 , NaHSnO_2 .

**VI. Die Möglichkeiten eines Aufbaus des NF_3 zu NF_5 bzw. Abbaus zu NF_2 usw.
(gemeinsam mit H. Wallauer und E. Ascher)**

Theoretisch ist über diese Möglichkeit wenig vorauszusagen. Thermochemisch läßt die Bildungswärme des NF_3 mit +26 kcal alle Möglichkeiten offen. Strukturchemisch wird nach dem Verhältnis der Ionenradien nur die Existenz eines NF_5 wenig wahrscheinlich.

Schließt man die Möglichkeit einer aktiven oder passiven Polarisation aus, rechnet also mit einem konstanten Ionenradius für $\text{F}' = 1,33 \text{ \AA}$, so berechnet sich für eine Kugelpackung im festen Zustand: bei hexagonaler Anordnung der Fluorionen (d. h. drei Fluorionen umgeben ein Stickstoffion in einer Ebene), ein freier Kugelradius von $\geq 0,21 \text{ \AA}$ für N^{III} und N^{V} , bei tetragonalen Anordnung für N^{V} ein freier Radius von $\geq 0,38 \text{ \AA}$. Da das dreiwertige positive Stickstoffion schätzungsweise einen Radius von $\sim 0,5 \text{ \AA}$ hat, so ist die Existenzmöglichkeit des NF_3 und damit auch niedrigerer Fluoride des Stickstoffs erklärlich.¹⁾ Der Radius des fünfwertigen Stickstoffions ist aber nur auf etwa $0,18 \text{ \AA}$ zu schätzen. Ein solches Ion könnte den Raum zwischen den Fluorionen also nicht einmal bei der oben angenommenen hexagonalen Packung vollständig füllen. Die Existenz eines NF_5 ist deshalb weniger wahrscheinlich und nur denkbar, wenn die Fluorionen unter der Wirkung des fünffach geladenen Stickstoffions eine entsprechend starke Polarisierung erfahren.

Experimentell haben wir die folgenden Möglichkeiten eingehender geprüft:

A. Die Bildungsmöglichkeit des NF_5

1. Aus $\text{NF}_3 + \text{F}_2$ unter der Wirkung dunkler elektrischer Entladung.

Das äquimolekulare Gemisch beider Gase wurde durch einen Ozonisator aus Quarzglas geführt, in flüssiger Luft verdichtet und fraktioniert. Es ließ sich in keiner Fraktion das gesuchte Fluorid mit Sicherheit als wesentlicher Bestandteil nachweisen. Sehr kleine Mengen einer Gasfraktion, die wir als NO_2F ansprachen, mochten durch eine Umsetzung des Stickstofffluorides mit dem Siliciumdioxid

¹⁾ Wenn man dem festen NF_3 die gleiche Struktur zuerkennt, wie den Trifluoriden der VIII. Gruppe (E. EBERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 395), so berechnen sich für den Radius des N^{+++} $0,55 \text{ \AA}$.

der Ozonisorwandung und darauffolgende Fluorierung des Stickstoffoxydes entstanden sein.

2. Aus $\text{NF}_3 + \text{F}_2$ durch direktes Erhitzen des äquimolekularen Gasgemisches im Platinrohr.

Auch hier war keine wesentliche Veränderung des NF_3 festzustellen.

3. Aus NF_3 und ClF_3 . Wir verwendeten ein Gemisch von N_2 , NF_3 und ClF_3 im ungefähren Verhältnis 1:1:1, das durch Einleiten von Stickstoff in flüssiges NF_3 bei -132° und in ClF_3 bei -17° hergestellt wurde. Das Erhitzen geschah in einem Platinrohr. Bis 150° war keine Umsetzung festzustellen.

B. Die Bildungsmöglichkeit niedrigerer Fluoride

1. Aus NF_3 und Hg: In einer ersten Versuchsreihe wurde das NF_3 über bis zur Siedetemperatur erhitztes Quecksilber in einem Quarzrohr hinweggeleitet, in einer zweiten das NF_3 durch siedendes Quecksilber in einem Stahlrohr hindurchgeleitet. Die Reaktion verlief in beiden Fällen sehr lebhaft. Es entstanden in der Hauptsache Quecksilberfluorür und Stickstoff. Die Identifizierung der möglicherweise nebenbei noch in kleinen Mengen aufgetretenen fremden Gase ist uns nicht möglich gewesen.¹⁾

2. Aus NF_3 und KJ: Das gepulverte und gut getrocknete KJ befand sich am Grund eines einseitig geschlossenen Platinrohres und wurde, während NF_3 hindurchstrich, auf dunkle Rotglut erhitzt. Das Hinzutreten des NF_3 veranlaßte heftiges Aufglühen und die Entwicklung von Joddämpfen. Die das Reaktionsrohr verlassenden Gase enthielten neben unverändertem NF_3 auch hier vor allem N_2 ; im Rückstand verblieb KF. Ein anderes Stickstofffluorid festzustellen, war auch hier nicht möglich.

3. Aus NF_3 und KCl: Der Versuch wurde wie beim Kaliumjodid durchgeführt. Als Reaktionsprodukte stellten wir nur Chlor und Stickstoff fest.

4. Aus NF_3 , H_2 , CH_4 , NH_3 und NO: Die Gasmischungen wurden durch eine Platinkapillare durchgeführt, welche in einem Paraffinbad erhitzt wurde. Mit Wasserstoff war ein Erhitzen der Mischung bis 350° möglich, ohne daß eine Reaktion eintrat; bei stärkerem Erhitzen trat eine Explosion ein, die die Apparatur zertrümmerte. Methan war unter den gleichen Bedingungen nicht zur Reaktion

¹⁾ Die Darstellung von HgF bereitet auf diesem Weg keine Schwierigkeit.

zu bringen. Ammoniak reagierte mit dem NF_3 bei Zimmertemperatur jedenfalls nicht bis zu 8,65 at. Beim Erhitzen war die Reaktion bis 200° nicht zu erreichen. Sie erfolgte erst bei höherer Temperatur und dann mit heftiger Explosion unter Bildung von Fluor, Wasserstoff und Stickstoff. Auch das Stickstoffoxyd NO erwies sich dem NF_3 gegenüber bis 200° als indifferent.

Zusammenfassung

Dem Gang der Arbeit und einer Übersicht ihrer Ergebnisse ist die Einleitung gewidmet.

Richtige Reinigung des Rohfluorids führt zu über 98,5%igem NF_3 . Der Dampfdruck des Fluorids stimmt mit dem früher ermittelten überein. Das spezifische Gewicht des flüssigen Fluorids ist bei der Schmelztemperatur $56,5^\circ$ abs. = 1,92. Die physiologischen Eigenschaften kennzeichnen das NF_3 als Blutgift. Die Möglichkeiten der analytischen Bestimmung des NF_3 werden erörtert und die chemischen Eigenschaften in weitem Umfang festgelegt. Im letzten Abschnitt werden die Möglichkeiten eines Aufbaus des NF_3 zu NF_5 und Abbaus zu NF_2 usw. erörtert und Versuche beschrieben, welche diesen Möglichkeiten Rechnung tragen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung, deren wir uns bei der Durchführung dieser Arbeit erfreuten, zu Dank verpflichtet.

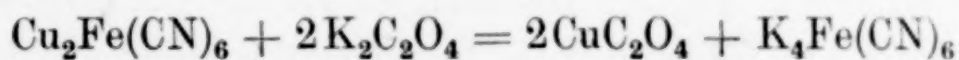
Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1931.

Einwirkung von Kaliumoxalat auf das Ferrocyan kupfer

VON MORITZ KOHN

Das Verhalten des Ferrocyan kupfers zu oxalsaurem Ammon ist von GRAHAM¹⁾ vor 70 Jahren untersucht worden. Der genannte Forscher hat beobachtet, daß ausgewaschenes, gefälltes Ferrocyan kupfer bei Zusatz von etwa $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes von neutralem oxalsaurem Ammon eine kolloidale Lösung liefert. Im Dialysator geht das oxalsaure Ammon weg und es bleibt eine dunkelrötliche, kolloidale Lösung zurück, die etwa 3—4% Ferrocyan kupfer enthält und durch Säuren wie auch durch Metallsalze gefällt wird. Bei der Wiederholung dieser Versuche GRAHAM's wurde gefunden, daß überschüssiges neutrales oxalsaures Kalium bei Erwärmung Ferrocyan kupfer vollständig zersetzt; es bildet sich eine klare, blaugrüne Lösung von Kaliumkupferoxalat und Ferrocyan kalium:



Salzsäure fällt das Ferrocyan kupfer aus dieser Lösung.

I. 5 cm³ einer CuSO₄-Lösung, welche 0,30835 g CuSO₄ + 5 H₂O enthielten, wurden mit 5,5 cm³ Ferrocyan kaliumlösung, von welcher 500 cm³ 24,32 g K₄Fe(CN)₆ + 3 H₂O enthielten (das ist auf 2 Mol CuSO₄ + 5 H₂O 1 Mol Ferrocyan kalium) gefällt. Nun wurden 30 g neutrales oxalsaures Kalium und 100 cm³ Wasser zugegeben und auf dem Wasserbade erhitzt bis zur Bildung einer klaren grünen Lösung. Es wurde mit weiteren 100 cm³ Wasser verdünnt. Auf Zusatz von 40 cm³ konz. Salzsäure, die mit 300 cm³ Wasser verdünnt waren, fällt das Ferrocyan kupfer wieder aus. Man läßt 12 Stunden stehen, filtriert ab und wäscht den Filterinhalt mit einer Chlorkaliumlösung aus. Aus dem Filtrat scheiden sich im Laufe einiger Stunden noch einige braune Flocken aus, die man neuerlich abfiltriert und mit Chlorkalium auf dem Filter auswäscht. Die vereinigten völlig klaren Filtrate werden mit H₂S gefällt und das CuS nach dem Abfiltrieren und Verbrennen als CuO gewogen. Es wurden erhalten 0,0204 g CuO.

¹⁾ GRAHAM, Jahresber. Fortschr. Chemie 1861, 76.

Das entspricht $0,06402 \text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, das sind $20,76\%$ des verwendeten $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Daß hier nach der neuerlichen Fällung des Ferrocyan Kupfers gelöstes Kupfer vorgefunden wurde, kann nicht befremden; denn das Ferrocyan Kupfer fällt stets kaliumhaltig durch gleichzeitige Fällung von $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ aus. Bei der großen Menge der hier vorhandenen Kaliumsalze ist daher die Ausscheidung eines kaliumhaltigen Ferrocyan Kupfers jedenfalls zu erwarten, so daß im Filtrate sich gelöstes Kupfer vorfinden muß.

II. 7 cm^3 der Ferrocyan Kaliumlösung (ein Überschuß von $1,5 \text{ cm}^3$) wurden mit 5 cm^3 der Kupfervitrollösung gefällt, 30 g neutrales Kaliumoxalat und 100 cm^3 Wasser zugegeben, bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Weitere Verarbeitung wie bei I. In dem nach der Salzsäurefällung resultierenden Filtrate lieferte H_2S nur eine Spur einer Fällung; das Filtrat enthielt demnach keine wägbaren Mengen an Kupfer, was durch den Überschuß des Ferrocyan Kaliums zu erklären ist.

III. 4 cm^3 der Blutlaugensalzlösung wurden mit 5 cm^3 der Kupfervitriollösung (entsprechend einem Überschuß von $1,4 \text{ cm}^3$ CuSO_4 -Lösung) gefällt. Weitere Verarbeitung wie bei I. Aus der H_2S -Fällung wurden $0,0413 \text{ g CuO}$ entsprechend $0,1296 \text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Die überschüssigen $1,4 \text{ cm}^3$ CuSO_4 -Lösung enthielten $0,0863 \text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Somit sind $0,0433 \text{ g CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ nach der Fällung des Ferrocyan Kupfers in Lösung geblieben. Das sind $19,5\%$ der zur Fällung theoretisch erforderlichen $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ -Menge in Übereinstimmung mit I.

Während die Lösungen des Berlinerblaus in den neutralen Oxalaten¹⁾ weder beim Verdünnen mit Wasser sich verändern, noch auch durch Zusatz von Essigsäure Berlinerblau ausscheiden, fällt aus der Lösung des Ferrocyan Kupfers in neutralen Kaliumoxalat beim Verdünnen mit Wasser das Ferrocyan Kupfer als brauner pulveriger Niederschlag aus; auch Zusatz von Essigsäure bewirkt hier sofort die Fällung des Ferrocyan Kupfers.

¹⁾ M. KOHN, Monatsh. Chem. 1922, 373; 1923, 97.

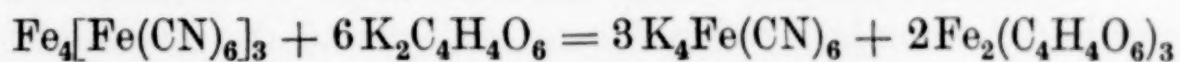
Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handelsakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1931.

Das Verhalten des Berlinerblaus zu neutralen Tartaraten

VON MORITZ KOHN

Nach den Angaben des Schrifttums liefert Berlinerblau bei der Einwirkung von neutralem weinsaurem Ammonium violette kolloidale Lösungen, die bei der Herstellung von Tinten verwendet werden. Diese violetten kolloidalen Lösungen können sich jedoch nur bilden, wenn das Tartarat nicht in beträchtlichen Mengen vorhanden ist. Denn als in Fortführung meiner älteren Arbeiten¹⁾ über die Eisen-cyanverbindungen das Verhalten des Berlinerblaus zu den neutralen Tartaraten untersucht wurde, wurde beobachtet, daß der Farbstoff besonders leicht bei gelindem Erwärmen durch konzentrierte neutrale Tartaratlösungen vollständig zu einer lichtgrünen Flüssigkeit gelöst wird, es entsteht Ferrocyankalium und Alkaliferritartarat:



Durch Ansäuern mit Salzsäure wird der Farbstoff wieder gefällt, da er in der Chlorkalium, freie Weinsäure und Salzsäure enthaltenden Lösung unlöslich ist.

Die im folgenden mitgeteilten Versuche beweisen die Richtigkeit des eben Dargelegten; sie zeigen, daß das Berlinerblau mit neutralen Tartaraten umgesetzt wird, ob es aus stöchiometrischen Mengen von Ferrisalz und Ferrocyankalium gefällt ist oder ob gleichzeitig überschüssiges Ferrisalz oder überschüssiges Ferrocyankalium vorhanden ist.

Es wurde eine Eisenchloridlösung verwendet (FeCl_3 Kahlbaum pro analysi), von der 10 cm³ 0,2490 g FeCl_3 enthielten (bestimmt durch Fällern mit Ammonchlorid und Ammoniak und Wägen als Fe_2O_3 : 5 cm³ der Eisenchloridlösung lieferten 0,06135 g Fe_2O_3 , Mittel aus mehreren Bestimmungen).

Die verwendete Ferrocyankaliumlösung enthielt 24,32 g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3 \text{H}_2\text{O}$ in 500 cm³ Wasser. Es entsprechen daher gleiche Volume der Blutlaugensalzlösung gleichen Raumteilen der Eisenchloridlösung.

¹⁾ M. KOHN, Z. anorg. Chem. 49 (1906), 443 und M. KOHN, Monatshefte f. Chemie 1922, 373; 1923, 97.

I. 10 cm³ der FeCl₃-Lösung wurden mit 10 cm³ der Ferrocyankaliumlösung versetzt, 120 cm³ Wasser und 35 g Seignettesalz zugegeben; bei gelindem Erwärmen im Wasserbade bildet sich eine lichtgelbgrüne Lösung, die durch ein Faltenfilter gegossen wurde. Das Filter wurde mit Wasser ausgewaschen und das Filtrat auf 500 cm³ mit Wasser verdünnt.

Die eine Hälfte (250 cm³) der Flüssigkeit wurde durch Zusatz von 30 cm³ rauchender Salzsäure gefällt. Es scheidet sich Berlinerblau aus. Man läßt 24 Stunden stehen, dekantiert die klare, über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit zum größten Teil ab, wobei Sorge zu tragen ist, daß der Farbstoff auf dem Boden des Becherglases vollständig zurückbleibt und fügt von einer Lösung, die 60 g Kaliumchlorid und 20 cm³ Salzsäure auf ein Liter Wasser enthält wieder hinzu, bis das Volumen etwa 700 cm³ beträgt. Man läßt wieder 24 Stunden stehen, dekantiert abermals und wiederholt das Auswaschen des Farbstoffes mit der salzsäurehaltigen Chlorkaliumlösung und Abdekantieren so lange, bis in den abgegossenen Lösungen keine Weinsäure mehr nachweisbar ist.

Der zurückgebliebene Farbstoff wird durch Zusatz von Ammonchlorid und Ammoniak in der Wärme zerlegt und das Eisenhydroxyd nach dem Filtrieren und Auswaschen als Fe₂O₃ gewogen. Dabei wurden erhalten: 0,0591 g Fe₂O₃, während bei vollständiger Lösung 0,0613 g Fe₂O₃ hätten gefunden werden sollen.

Die zweite Hälfte der Lösung (250 cm³) des Berlinerblaus in Seignettesalz wurde mit Ammoniak und Ammonsulfid in der Wärme gefällt, das Eisensulfid abfiltriert und nach sorgfältigem Auswaschen mit ammonsulfidhaltigem Wasser in Salzsäure gelöst, der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt und nach der Oxydation mit Salpetersäure das Eisen mit Ammonchlorid und Ammoniak gefällt und das Fe₂O₃ gewogen.

Es wurden gefunden 0,055 g Fe₂O₃, in guter Übereinstimmung mit der ersten Bestimmung.

II. 15 cm³ der Ferrocyankaliumlösung und 10 cm³ der Eisenchloridlösung (also ein Überschuß von 50% der erforderlichen Menge Kaliumferrocyanidlösung) wurden mit 100 cm³ Wasser und 52 g Seignettesalz versetzt, gelinde auf dem Wasserbade erwärmt und durch ein Faltenfilter nach erfolgter Lösung über 0,5 g Tierkohle (Merck) filtriert; das völlig klare Filtrat wurde auf 500 cm³ verdünnt und die eine Hälfte mit Ammoniak und Ammonsulfid gefällt und so wie bei I. verarbeitet.

Es wurden erhalten: 0,0583 g Fe_2O_3 .

Aus der zweiten Hälfte wurden nach dem Ansäuern mit Salzsäure und weiterer Verarbeitung wie bei I 0,0623 g Fe_2O_3 erhalten.

III. Es wurden 15 cm³ Eisenchloridlösung (FeCl_3 in 50%igem Überschuß) mit 10 cm³ Kaliumferrocyanidlösung gefällt, 60 g Seignettesalz und 150 cm³ Wasser zugegeben, gelinde bis zur Lösung erwärmt und filtriert. Das Filtrat wurde auf 500 cm³ verdünnt und auf der einen Hälfte mit Ammoniak und Ammonsulfid das Eisen gefällt, wobei schließlich 0,0930 g Fe_2O_3 erhalten wurden, während 0,0920 g Fe_2O_3 hätten erhalten werden sollen.

Die zweite Hälfte (250 cm³) wurde mit 30 cm³ Salzsäure gefällt und durch Dekantation mit salzsaurer Chlorkaliumlösung weinsäure- und eisenfrei gewaschen. Es wurden 0,0673 g Fe_2O_3 erhalten.

IV. Es wurden 10 cm³ der Eisenlösung mit 10 cm³ der Blutlaugensalzlösung gefällt durch Zusatz von 49 g neutralen weinsauren Ammons und 200 cm³ Wasser bei Wasserbadtemperatur Lösung bewirkt, 0,5 g Tierkohle (Merck) eingerührt, filtriert und in der bereits beschriebenen Weise das auf 500 cm³ verdünnte Filtrat verarbeitet. Aus der einen mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gefällten Hälfte (250 cm³) wurden 0,0598 g Fe_2O_3 erhalten. Aus der zweiten mit Salzsäure angesäuerten Hälfte werden 0,0536 g Fe_2O_3 erhalten.

V. Es wurden 12 cm³ Eisenchloridlösung (ein Überschuß von 2 cm³ Eisenchloridlösung) mit 10 cm³ der Kaliumferrocyanidlösung gefällt, 70 g neutrales weinsaures Ammon und 100 cm³ Wasser zugegeben, gelinde erwärmt auf dem Wasserbade bis zur erfolgten völlig klaren lichtgrünen Lösung, auf 500 cm³ verdünnt, die eine Hälfte (250 cm³) mit 45 cm³ Salzsäure gefällt und durch Dekantation mit salzsäurehaltiger Chlorkaliumlösung weinsäure- und eisenfrei gewaschen. Aus dem Farbstoffe wurden 0,0555 g Fe_2O_3 erhalten.

VI. Es wurden 12,5 cm³ Ferrocyankaliumlösung (Überschuß von 2,5 cm³ Kaliumferrocyanid) mit 10 cm³ Eisenchloridlösung gefällt, 70 g neutrales weinsaures Ammon zugegeben und genau so verarbeitet wie bei V.

Aus der einen Hälfte wurden nach der Salzsäurefällung in Übereinstimmung mit V 0,0587 g Fe_2O_3 erhalten.

Schließlich muß erwähnt werden, daß, nachdem das Berlinerblau mit neutralen Tartraten zur Umsetzung gelangt ist, auch schwächere Säuren, z. B. Essigsäure, Berlinerblau wiederum ausscheiden.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handelsakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1931.

Die Vergiftung der Reaktionen in heterogenen Systemen

Von K. JABŁCZYŃSKI und J. MACZKOWSKA

Die Vergiftung der Metalle durch Arsen- und Schwefelverbindungen ist besonders in der Technik längst bekannt. G. BREDIG¹⁾ und seine Mitarbeiter haben die Wirkung der Gifte auf das kolloidale Platin, Iridium bei der Wasserstoffsuperoxydzersetzung studiert. J. TELETOW²⁾ und K. JABŁCZYŃSKI³⁾ untersuchten den Einfluß der Gifte auf das plattinierte Platin, welches als eine Übergangsstufe von der mikro- zur makroheterogenen Phase betrachtet werden kann.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, dieses Vergiftungsproblem auf die typischen, makroheterogenen Reaktionen anzuwenden, in welchen die feste Phase als kompakte Masse vorliegt. Zu diesem Zwecke wurden die Auflösung des Marmors, des Magnesiums und des Zinks in Salzsäure gewählt.

Die Auflösung des Marmors in Salzsäure

In einem Becherglase von 1 Liter Inhalt befanden sich: eine Glasgabel, die die Marmorplatte trug, und ein Rührer; die von beiden hervorragenden Enden wurden oben auf einer Korkplatte befestigt, damit die Entfernung zwischen ihnen sich nicht änderte. Die Rührgeschwindigkeit war konstant: 300 Umdrehungen pro Minute. Das Becherglas befand sich in einem Wasserthermostaten von 25° C. In das Becherglas wurden 400 bzw. 200 cm³ 0,1 n-HCl ohne oder mit dem Giftzusatz hineingegossen und daraus, nachdem die Flüssigkeit sich mit Kohlensäure sättigte, von Zeit zu Zeit je 10 cm³ abpipettiert. Die abpipettierten Proben hat man mit 0,05 n-KOH in der Wärme bei Gegenwart von Phenolphthalein titriert.

Die mit Sandstein abgeschliffenen, viereckigen Marmorplatten hatten die Dimensionen etwa 3·2·0,4 cm. Es wurden zwei Marmorarten genommen; die eine I war heller und löste sich langsamer; die

¹⁾ G. BREDIG u. R. MÜLLER v. BERNECK, Z. phys. Chem. **31** (1899), 258.

²⁾ J. TELETOW, Z. Elektrochem. **12** (1906), 582.

³⁾ K. JABŁCZYŃSKI, Z. phys. Chem. **64** (1908), 748.

andere II war dunkler und löste sich schneller. Von der ersten wurden fünf Platten, von der zweiten nur eine verwendet.

Als Gifte wurden KCN und As_2O_3 gewählt. Mit dem ersten hat man zwei Versuchsserien ausgeführt: A. nach dem Versuche in reiner 0,1 n-HCl wurde die Platte in frische 0,1 n-Salzsäure mit dem Giftzusatz gebracht, die Messung durchgeführt und wieder in reiner 0,1 n-HCl die Lösungsgeschwindigkeit gemessen (vgl. Tabelle 1); oder B. nach dem Versuche in reiner 0,1 n-HCl wurde eine Reihe von Messungen in 0,1 n-HCl mit Giftzusätzen ausgeführt und schließlich der erste Versuch in frischer Salzsäure wiederholt (vgl. Tabelle 2).

Die Berechnung der Ergebnisse erfolgte mit Hilfe der bekannten Gleichung für Reaktionen in heterogenen Systemen:

$$K = \frac{V}{1000 P(t_2 - t_1)} \log \frac{c_1}{c_2},$$

wo V das Flüssigkeitsvolumen im Momente des Pipettierens bedeutet; P ist die Oberfläche der Platte; c_1 und c_2 sind die verwendeten Volumina von Kalilauge zu den Zeiten t_1 und t_2 . Der Koeffizient K bezieht sich also auf 1 cm^2 der sich lösenden Fläche.

Einfluß von Cyankalium. In der Tabelle 1 finden wir die Zusammenstellung der Ergebnisse mit fünf Platten des Marmors I nach der Methode A. In der zweiten, dritten und vierten Spalte haben wir die Geschwindigkeitskoeffizienten $K \cdot 10^5$ vor, während und nach der Vergiftung. In der sechsten sind die prozentualen Vergiftungsgrade berechnet.

Tabelle 1

Zusammenstellung der Ergebnisse mit der Vergiftung des Marmors I durch KCN nach der Methode A

Nr. der Platte	$K \cdot 10^5$			Konzentration d. Cyankaliums in Salzsäure norm.	Abfall von K in %
	frische Säure	Säure mit Cyankalium	frische Säure		
1	14,4	13,75	14,2	0,0001	3,1
2	14,2	11,2	14,7	0,001	24,1
3	14,6	10,0	14,9	0,002	32,2
4	14,4	10,5	14,4	0,005	27,1
5	14,7	10,2	14,2	0,01	29,4

Daraus ziehen wir folgende Schlüsse:

1. Die Marmorplatte wird durch Blausäure vergiftet. Dieses Ergebnis ist ganz unerwartet; es ist also klar, daß die Vergiftungserscheinungen nicht nur Metallen eigen sind, sondern sie

treten auch bei anderen heterogenen Reaktionen hervor. Für die Gasreaktionen ist das schon längst bekannt¹⁾.

2. Die Vergiftung des Marmors ist nicht vollkommen, sondern strebt einem Maximum — in obigem Falle 30% — zu. Nun berechnen wir die Fläche, welche alle Moleküle der Blausäure in 400 cm³ 0,002 n-HCN einnehmen würden, wenn sie nebeneinander gelagert wären. Es sei der Durchmesser eines HCN-Moleküls gleich $4 \cdot 10^{-8}$ cm; die Zahl aller Moleküle ergibt sich zu $6,06 \cdot 10^{23} \cdot 0,002 \cdot 0,4 = 4,8 \cdot 10^{20}$. Die Gesamtfläche wird dann $6,24 \cdot 10^5$ cm². Die Oberfläche der Marmorplatte war 21,3 cm²; da nur 30% davon vergiftet waren, also 6,4 cm², so folgt, daß nur 0,00001 aller HCN-Moleküle genügen würden, die Platte durch Sorption zu bedecken und sie zu vergiften.

Die nicht vergifteten Platten waren halbglänzend und ein wenig schroff; während die vergifteten sich durch einen hohen Glanz auszeichneten.

Die zweite Versuchsserie war mit nur einer Marmorplatte II nach der Methode B ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Die Zusammenstellung der Ergebnisse mit der Vergiftung des Marmors II durch KCN nach der Methode B

Konzentration von KCN in 0,1 n-HCl norm.	$K \cdot 10^5$	Abfall von K in %	Konzentration von KCN in 0,1 n-HCl norm.	$K \cdot 10^5$	Abfall von K in %
0	19,7	—	0,005	14,3	27,6
0,0001	19,2	2,8	0,01	14,6	26,1
0,001	14,8	25,6	0	19,8	—
0,002	14,5	26,6			

Die daraus gezogenen Schlüsse entsprechen vollkommen denjenigen der vorigen Reihe; der kleine Unterschied des Maximums der Vergiftung — hier 27%, dort 30% — erklärt sich durch Verschiedenheit der Marmorsorten.

Einfluß des Arsens. Dazu wurden drei Platten des Marmors II verwendet. Mit jeder Platte hat man eine Versuchsreihe nach der Methode B ausgeführt. Die Salzsäure war 0,1-normal. Die Konzentration des Arsens wurde jodometrisch bestimmt; 1 n-Arsenik-Lösung entspricht somit $\frac{1}{4}$ As₂O₃. Die Ergebnisse finden wir in der Tabelle 3.

¹⁾ C. N. HINSHELWOOD, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, (1928), 179.

Es geht daraus hervor,

1. daß auch Arsenik auf Marmor vergiftend wirkt, und
2. daß das Maximum der Vergiftung bei 12% stehen bleibt. Auch hier läßt sich berechnen, daß nur ein minimaler Teil des Arsens durch die Marmorplatte sorbiert ist, während seine Hauptmenge sich in der Lösung befindet.

Tabelle 3

Zusammenstellung der Ergebnisse mit der Vergiftung des Marmors II durch As_2O_3 nach der Methode B

Nummer der Marmorplatte II	Konzentration des Arsens norm.	$K \cdot 10^5$	Abfall von K in %
1	0	19,4	—
	0,001	18,8	2,3
	0,002	17,1	11,1
	0,005	16,9	12,2
	0	19,1	—
2	0	19,3	—
	0,002	17,5	9,3
	0,005	17,2	10,9
	0	19,3	—
3	0	19,2	—
	0,002	17,2	11,1
	0,005	16,9	12,6
	0	19,5	—

Aus einem Vergleich der Tabellen 1, 2 und 3 geht hervor, daß die Blausäure etwa $2\frac{1}{2}$ mal stärker einwirkt, als das Arsenik.

Die Auflösung des Magnesiums in Salzsäure

Diese Reaktion wurde von E. BRUNNER¹⁾, K. JABLČZYŃSKI²⁾ und M. CENTNERSZWER³⁾ kinetisch untersucht und als typischer Diffusionsprozeß erkannt. Zur Berechnung seiner Geschwindigkeit läßt sich die oben angeführte Gleichung verwenden.

Der Apparat, sowie die Methode blieb dieselbe wie bei dem Marmor. Die Mg-Platten von der Firma E. de Haën hatten die Dimensionen $3 \cdot 3 \cdot 0,1$ cm; ihre Oberflächen wurden vor und nach jedem Versuche gemessen und der durchschnittliche P -Wert in die obige Gleichung eingetragen. Als Gifte wurden: KCN, As_2O_3 und H_2S

¹⁾ E. BRUNNER, Z. phys. Chem. 47 (1904), 56.

²⁾ K. JABLČZYŃSKI, Bull. Acad. Scien. Cracovie (1910), 287.

³⁾ M. CENTNERSZWER u. M. STRAUMANIS, Mitteil. phys. chem. Labor. Univ. Riga 1926.

genommen; die H_2S -Konzentration wurde jodometrisch bestimmt. Die Säure war 0,1 n-HCl.

Die Ergebnisse finden wir in den Tabellen 4, 5 und 6.

Tabelle 4

Zusammenstellung der Ergebnisse mit Magnesiumvergiftung durch Cyankalium nach der Methode B. 0,1 n-Salzsäure

Konzentration d. Cyankaliums norm.	$K \cdot 10^5$	Abfall von K in %	Konzentration d. Cyankaliums norm.	$K \cdot 10^5$	Abfall von K in %
0	17,9	—	0,01	15,6	10,1
0,001	17,5	0	0	17,6	—
0,002	15,9	9,15	0	17,4	—
0,005	16,0	9,0	0,002	15,4	11,4
0	17,1	—	0,005	15,4	11,4
0	17,1	—	0,01	15,3	12,0
0,002	15,5	10,7	0	17,4	—
0,005	15,4	11,2			

Tabelle 5

Zusammenstellung der Ergebnisse mit Magnesiumvergiftung durch As_2O_3 nach der Methode B. 0,1 n-Salzsäure

Konzentration des Arseniks norm.	$K \cdot 10^5$	Abfall von K in %	Konzentration des Arseniks norm.	$K \cdot 10^5$	Abfall von K in %
0	17,3	—	0,005	15,9	8,2
0,001	17,1	1,2	0	17,3	—
0,002	15,7	9,3			

Tabelle 6

Zusammenstellung der Ergebnisse mit Magnesiumvergiftung durch H_2S nach der Methode B. 0,1 n-Salzsäure

Konzentrat. d. Schwefelwass.-stoffes norm.	$K \cdot 10^5$	Abfall von K in %	Konzentrat. d. Schwefelwasserstoffes norm.	$K \cdot 10^5$	Abfall von K in %
0	17,5	—	0,001	13,7	22,2
0,0003	16,6	5,7	0,003	14,1	19,9
0,0008	14,0	20,3	0	17,7	—

Daraus ziehen wir folgende Schlüsse:

1. Das Magnesium wird durch HCN, As_2O_3 und H_2S vergiftet.

2. Das Maximum der Vergiftung beträgt: für HCN — etwa 12%, für As_2O_3 — etwa 9% und für H_2S — etwa 22%. Bei weiterem Steigen des Giftgehaltes änderten sich diese Werte nicht mehr; sie deuten an, daß die Mg-Flächen mit dem Gifte gesättigt sind.

3. Am stärksten wirkt H_2S , viel schwächer HCN und am wenigsten As_2O_3 .

Die Auflösung des Zinks in Salzsäure

Das technische Zink löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; dagegen chemisch reines reagiert nur träge infolge der sog. Passivität. Diese Verschiedenheit der beiden Sorten läßt sich dadurch erklären, daß im technischen Produkte gewisse Beimengungen, wie Silber, enthalten sind, welche katalytisch die Reaktion beschleunigen. Es können gewisse Zusätze diese Beimengungen inaktivieren und dem Zink die ihm eigentümliche Passivität zurückverleihen. Um dieser interessanten Frage näherzutreten zu können, haben wir die Versuche mit dem technischen Zink ausgeführt.

Die Apparatur war eine andere, als die vorherige; es wurde die entwickelte Wasserstoffmenge gemessen. Die Zinkwalze wurde in einem Kolben von 500 cm^3 Inhalt aufgehängt; ein Rührer mit Quecksilberschluß mischte die Säure; den entweichenden Wasserstoff hat man durch Kapillare in eine Bürette auf 50 cm^3 geführt, die sich in einem Glasmantel mit fließendem Wasser befand. Alle Verbindungsstellen, sowie Gummistopfen dichtete man mit Quecksilber ab, um die Diffusion des Wasserstoffes zu vermeiden.

Die Zinkwalze fertigte man durch Eingießen des geschmolzenen Metalls in ein Probierglas mit eingestecktem Glasstabe. Nach dem Erhärten und dem Zerschneiden des Glases reinigte man die Oberfläche der Walze zuerst mit Feile, dann mit Schmirgel.

Die Versuche wurden nach der Methode B mit 400 cm^3 $0,1\text{ n-HCl}$ durchgeführt. Als Gifte verwendete man: KCN , As_2O_3 , H_2S und Jod, welches in Kaliumjodid im Verhältnis $1\text{ J} : 2\text{ KJ}$ gelöst wurde. Die Temperatur sowie die Rührgeschwindigkeit blieben konstant: 25°C und 350 Umdrehungen des Rührers pro Minute. Nach dem Ingangsetzen des Apparates wartete man etwa 10 Minuten ab, um die Inkubationsperiode vorübergehen zu lassen. Den Geschwindigkeitskoeffizienten berechnete man nach der einfachen Formel:

$$K = \frac{\omega_2 - \omega_1}{P(t_2 - t_1)},$$

wo ω_1 und ω_2 den Wasserstand in der Bürette zur Zeit t_1 und t_2 bedeutet. P ist die Oberfläche der Walze. Der Koeffizient k entspricht also dem Wasserstoffvolumen, welches sich in 1 Minute von 1 cm^2 der Walze entwickelt. Wir haben die obige Formel statt der früheren, logarithmischen verwendet, da die während eines Versuches entwei-

chende H_2 -Menge (etwa 30 cm^3) weniger als $\frac{1}{10}$ desjenigen Volumens beträgt, welches im ganzen aus 400 cm^3 $0,1\text{ n-HCl}$ entwickelbar wäre (etwa 500 cm^3).

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 7, 8, 9 und 10 zusammengestellt. Die Walzen waren zu jeder Versuchsreihe entweder frisch genommen oder gut gereinigt. Ihre Oberflächen betrugen $16,6$ bis $25,6\text{ cm}^2$.

Tabelle 7

Zusammenstellung der Ergebnisse mit der Einwirkung von Cyankalium auf Zink.
 $0,1\text{ n-Salzsäure}$

Konzentration d. Cyankaliums norm.	K	Abfall von K in %	Konzentration d. Cyankaliums norm.	K	Abfall von K in %
0	0,073	—	0,01	0,023	67,0
0,001	0,030	58,9	0	0,067	—
0,005	0,030	58,9	0	0,080	—
0,01	0,027	63,0	0,0005	0,052	32,5
0	0,073	—	0,001	0,029	62,3
0	0,074	—	0,005	0,028	62,8
0,0005	0,050	28,6	0,01	0,028	62,8
0,001	0,026	63,3	0	0,075	—
0,005	0,024	65,8			

Tabelle 8

Zusammenstellung der Ergebnisse von der Einwirkung des Arseniks auf Zink.
 $0,1\text{ n-Salzsäure}$

Konzentration des Arseniks norm.	K	Zuwachs v. K in %	Konzentration des Arseniks norm.	K	Zuwachs v. K in %
0	0,066	—	0	0,071	—
0,002	0,091	33,3	0,002	0,090	26,8
0,005	0,089	30,3	0,005	0,090	26,8
0	0,071	—	0	0,071	—

Tabelle 9

Zusammenstellung der Ergebnisse von der Einwirkung von Schwefelwasserstoff
auf Zink. $0,1\text{ n-Salzsäure}$

Konzentration des H_2S norm.	K	Zuwachs v. K in %	Konzentration des H_2S norm.	K	Zuwachs v. K in %
0	0,071	—	0	0,071	—
0,001	0,075	7,1	0,001	0,077	8,5
0,002	0,082	17,1	0,002	0,082	15,5
0,004	0,082	17,1	0,004	0,085	19,7
0	0,069	—	0	0,071	—

Tabelle 10

Zusammenstellung der Ergebnisse der Einwirkung des Jods auf Zink.
0,1 n-Salzsäure

Konzentration des Jods norm.	<i>K</i>	Zuwachs v. <i>K</i> in %	Konzentration des Jods norm.	<i>K</i>	Zuwachs v. <i>K</i> in %
0	0,079	—	0,00004	0,129	67,5
0,00001	0,109	41,6	0,003	0,136	76,6
0,00003	0,129	67,5	0	0,076	—

Aus diesen Ergebnissen ziehen wir folgende Schlüsse:

1. Blausäure vergiftet das Zink, dagegen Arsenik, Schwefelwasserstoff und Jod wirken aktivierend. Daß Arsenik die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks beschleunigt, hat schon M. CENTNERSZWER¹⁾ beobachtet. Jod kann auch gewisse Metalle, wie Magnesium bei der GRIGNARD'schen Reaktion aktivieren. Dagegen ist die beschleunigende Wirkung des Schwefelwasserstoffs gerade unerwartet. Nach G. BREDIG²⁾ ist die Vergiftungskraft des H₂S im Vergleich mit der des KCN gegen das kolloidale Platin fast gleich stark. Wir haben auch oben gefunden, daß H₂S fast zweimal energischer als KCN die Mg-Oberfläche vergiftet. Der Unterschied zwischen beiden, sehr nahe aneinanderstehenden Metallen, wie Zn und Mg, wäre vielleicht dadurch erklärbar, daß im technischen Zink neben beschleunigenden Beimengungen, wie Silber, auch hemmende sich befinden; die Vergiftung der letzteren durch H₂S sollte die Auflösungsgeschwindigkeit vergrößern. Die weitere Arbeit in dieser Richtung ist im Gange.

2. Es tritt auch hier ein Maximum der Wirkung hervor; bei Blausäure geht die Geschwindigkeit um 67 % herunter; dagegen erhöht sie sich bei Jod um 76 %. Arsenik beschleunigt die Reaktion um 33 % im Maximum, Schwefelwasserstoff um 19 %.

Wir fügen hinzu, daß Kaliumjodid wie auch Formalin, sogar in der Konzentration 0,5 %, keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit äußern.

Zusammenfassung

Durch die Untersuchung der Auflösungsgeschwindigkeit des Marmors, Magnesiums und des technischen Zinks in 0,1 n-HCl bei Gegenwart von Zusätzen, sog. „Giften“, wie KCN, As₂O₃, H₂S, Jod (in Jodkalium) sowie Formalin hat sich folgendes erwiesen.

¹⁾ M. CENTNERSZWER, l. c.

²⁾ G. BREDIG, l. c.

Marmor. Cyankalium vergiftet Marmor schon in 0,0001 n Lösung; das Maximum der Vergiftung bleibt bei 32%iger Erniedrigung der Geschwindigkeit stehen. Ebenso, obgleich $2\frac{1}{2}$ mal schwächer, wirkt Arsenik mit einem Maximum von 12%.

Magnesium. Cyankalium, Arsenik und Schwefelwasserstoff wirken vergiftend; am stärksten tut es H_2S mit einem Maximum der Erniedrigung von etwa 22%; Cyankalium und Arsenik beeinflussen die Reaktion fast gleich stark mit dem Maximum von 11%.

Technisches Zink. Cyankalium hat sich als ein sehr starkes Gift erwiesen; schon bei einem Gehalte von 0,0005 n-KCN sinkt die Aktivität des Zinks um 28,6% und erniedrigt sich bei weiterem Steigen der KCN-Konzentration bis zum Maximum von 67%. Dagegen wirken As_2O_3 , H_2S und Jod auf technisches Zink aktivierend, als positive Katalysatoren; das Jod erhöht nämlich die Geschwindigkeit bis zum Maximum von 77%, Arsenik bis 30% und der Schwefelwasserstoff bis 17%. Kaliumjodid und Formalin sind ohne Wirkung.

Warschau, Universität, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1931.

Über Silberferrite

I. Mitteilung:

Silberferrite aus Ortho- und Meta-Ferrihydroxyd

Von ALFONS KRAUSE und K. PILAWSKI

In der älteren Literatur wird ein Silberferrit genannt, das durch Einwirkung von Silbersalzen auf FeSO_4 -Lösung entsteht.¹⁾ Der dabei auftretende schwarze Niederschlag wurde als Verbindung von Fe_2O_3 mit Ag_2O bezeichnet, doch ist seine Einheitlichkeit höchst zweifelhaft, worauf übrigens in den Handbüchern der anorganischen Chemie hingewiesen wird. Wahrscheinlich entsteht dabei infolge Reduktion auch kolloides Ag.

Außer diesen findet man in der Literatur keine weiteren Angaben. Während die Darstellung anderer Ferrite auf nassem Wege, durch Fällen von Ferrisalz- und Metallsalzlösung mit Alkali, des öfteren versucht wurde, blieb das Silberferrit unbeachtet.

Inzwischen ist nun erkannt worden, daß das gelbe Metahydroxyd (isoelektr. Pkt. $p_H = 5,2$) als eisenige Säure²⁾ aufzufassen ist und zur Ferritbildung besonders geneigt ist. Nach den bisherigen, an den Ferroferriten gemachten Erfahrungen³⁾ war anzunehmen, daß nur die eisenige Säure ein einfaches Silberferrit bildet. Dagegen ist das gewöhnliche braune Orthoferrihydroxyd (isoelektr. Pkt. $p_H = 7,7$), das man aus Ferrisalz und Alkali erhält, mehr basisch als sauer, und es ist nicht erstaunlich, daß die Fällung verschiedener Ferrite, unter Anwendung von Ferrisalzlösungen, Niederschläge von nicht einfacher Zusammensetzung lieferte.

I. Silberferrit aus der eisenigen Säure (Meta-Hydroxyd)

Zur Darstellung des Silberferrits wurde folgendermaßen verfahren: Das durch Luftoxydation des bei $p_H = 5,2$ gefällten $\text{Fe}(\text{OH})_2$

¹⁾ A. FISCHER, Schweigg. J. **56** (1829), 361; H. ROSE, Pogg. Ann. **101** (1857), S. 323 in ABEGG's Handbuch **4**, 3. Abt., II. T. B, 1, S. 298.

²⁾ A. KRAUSE u. J. TULECKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1930), 228.

³⁾ A. KRAUSE u. J. TULECKI, l. c.

gewonnene, feuchte Metahydroxyd¹⁾ wurde in n/100-Essigsäure peptisiert und mit überschüssiger AgNO_3 -Lösung versetzt. Das Lösungsgemisch wurde in kleinen Anteilen in überschüssige, siedende NaOH eingetragen. Dabei bildete sich zunächst ein mischfarbener Niederschlag, der jedoch in wenigen Sekunden braunrote Farbe annahm. Vielleicht wird das überschüssige Silberoxyd adsorbiert, da mechanisch beigemengtes Silberoxyd dem Niederschlag eine dunkle (schmutzige) Färbung erteilen müßte. Das Kochen wurde bis zu einer Stunde fortgesetzt. Es zeigte sich jedoch, daß die Kochdauer (5 Minuten bis 1 Stunde) kaum einen Einfluß auf die Güte des Präparats hat. Der sich rasch absetzende, dichte Niederschlag wurde bis zur OH' -Freiheit gewaschen, sodann in etwa 25%ige Ammoniaklösung gebracht, um das überschüssige Ag_2O zu lösen, wobei er eine etwas hellere Farbe annahm. Freies, in überschüssiger siedender NaOH bis zu einer Stunde erhitztes Ag_2O löst sich, wie wir uns überzeugten, leicht in konz. NH_3 -Lösung. Wir hielten die Silberferritniederschläge meist 12—24 Stunden in der konz. NH_3 -Lösung bei Zimmertemperatur, jedoch wurde selbst bei 72stündiger Einwirkung keine weitere Abnahme des Ag-Gehalts konstatiert. Nach dem Abfiltrieren wurde der Niederschlag mit etwa 3%iger NH_3 -Lösung bei Zimmertemperatur so lange gewaschen, bis das Filtrat vollständig Ag-frei war, was mehrere Stunden erforderte. Nachdem der Niederschlag noch mit Wasser gewaschen war, wurde er auf ein Uhrglas gebracht und zum Trocknen sich selbst überlassen. Das lufttrockene Präparat war braunrot und zeigte unter dem Mikroskop keine Kristallstruktur. Am Licht ist es nur wenig veränderlich. In etwa 30%iger HNO_3 ist es beim Kochen löslich, wobei natürlich Zersetzung erfolgt. Silber wurde nach der Rhodanidmethode, Eisen im Filtrat gewichtsanalytisch bestimmt. Die Analyse stimmt in großer Annäherung auf die Formel AgFeO_2 .

Bei sämtlichen Analysen wurden auch die evtl. Verunreinigungen, wie Filtrierpapier und okkludierte Na-Verbindungen berücksichtigt. Ihre Menge war jedoch nirgends groß, insgesamt etwa 0,2—0,3%.

Aus der Tabelle 1 ist außerdem ersichtlich, daß bei Zugabe von weniger AgNO_3 als 1 Mol Ag_2O auf 1 Mol Fe_2O_3 das gesamte Silber gebunden wird.

Es wäre noch näher zu prüfen, warum die in der Tabelle genannten Silberferrite etwas mehr Fe_2O_3 enthalten als der Formel AgFeO_2 entspricht. Man könnte vermuten, daß das Metahydroxyd gering-

¹⁾ A. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. 174 (1928), 145.

Tabelle 1
Silberferrite aus Metahydroxyd

Nr.	Es wurden vermischt	Mol- Misch- Verhält- nis $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Die Analyse der Trockenkörper ergab					
			An- gewandte Substanz in g	Fe_2O_3 in g	Ag_2O in g	H_2O (Diff.) in g in %		$\text{Ag}_2\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3$
1	Essigsaures Meta-Ferri- hydroxyd- hydrosol + AgNO_3 + NaOH - Lösungen	2 : 1	0,4031	0,1663	0,2204	0,0164	4,05	1 : 1,074
2		2 : 1	0,3696	0,1541	0,2037	0,0118	3,19	1 : 1,085
3		2 : 1	0,4126	0,1640	0,2352	0,0134	3,24	1 : 1,011
4		2 : 1	0,4047	0,1602	0,2298	0,0147	3,63	1 : 1,009
5		2 : 1	0,4153	0,1694	0,2312	0,0147	3,54	1 : 1,063
6		1,5 : 1	0,4082	0,1654	0,2291	0,0137	3,34	1 : 1,047
7		2 : 1	0,4778	0,1830	0,2755	0,0193	4,04	1 : 0,960
8		0,8 : 1	0,4196	0,1870	0,2077	0,0249	5,95	1 : 1,306
9		0,75 : 1	0,2887	0,1346	0,1408	0,0133	4,62	1 : 1,387
10		0,75 : 1	0,5000	0,2300	0,2493	0,0207	4,14	1 : 1,339
11		0,5 : 1	0,5000	0,2747	0,1930	0,0323	6,47	1 : 2,075
12		0,25 : 1	0,5000	0,3141	0,1146	0,0713	14,26	1 : 3,977

fügte Beimengungen eines anderen Hydroxyds (vielleicht $\alpha\text{-FeOOH}$) enthält. Es ist aber auch zu bedenken, daß die Reaktionsfähigkeit des gefällten Metahydroxyds beeinträchtigt ist. Evtl. ist mit einer geringen Zersetzung des Metahydroxyds in siedender NaOH zu rechnen. Andererseits sind, obwohl seltener, etwas Ag-reichere Präparate erhalten worden, als der obigen Formel entspricht.

Die Präparate waren sämtlich wasserhaltig; auch nach dem Trocknen bei 105° enthielten sie noch etwa 2% H_2O . Daß sie bei dieser Temperatur nicht völlig wasserfrei waren, war zu erwarten, da auch unter gleichen Bedingungen getrocknetes Metahydroxyd noch etwa 12% H_2O enthält, was übrigens mit den an anderen gelben Hydroxyden gemachten Befunden übereinstimmt. So fand ALBRECHT¹⁾, daß das durch Oxydation von $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ erhaltene $\alpha\text{-FeOOH}$ (bis 17,1% H_2O) nach dem Trocknen bei 100° 11,2% H_2O enthält, während für $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nur 10,1% H_2O erforderlich sind. Erklärt wird der etwas höhere Wassergehalt durch die außerordentliche Hygroskopizität dieses sowie unserer feinteiligen Präparate, die sich während des Aufbewahrens der getrockneten Präparate in verschlossenen Wägegläsern zu erkennen gab.

Nach der Zusammensetzung des Silberferrits $(\text{AgFeO}_2)_n$ ist es wohl sicher, daß das gelbe Metaferrihydroxyd als Eisenhydrat bzw. als eisenige Säure $(\text{HFeO}_2)_n$ aufzufassen ist. Der höhere Wassergehalt des lufttrocknen Metahydroxyds (17,5%), dessen Zusammen-

¹⁾ W. H. ALBRECHT, Ber. 62 (1929), 1477.

setzung annähernd der Bruttoformel $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht, ist als adsorbiertes Wasser (Flüssigkeitshüllen) aufzufassen, worauf ja seiner Zeit A. KRAUSE¹⁾ aus der Art des Lufttrocknens dieses Körpers schloß. Auch die Peptisationsfähigkeit des lufttrocknen Körpers in verdünnten Säuren sowie in verdünntem Ammoniak konnte eben dadurch erklärt werden.

Silberferrit aus Ortho-Hydroxyd

Zur Darstellung dieses Präparats wurde ein Lösungsgemisch von Ferrinitrat und Silbernitrat (Überschuß) in kochende NaOH eingetragen und im übrigen verfahren wie oben. Die Farbe der Präparate war etwas dunkler als die der Metapräparate; sie trockneten an der Luft ähnlich wie das Orthohydroxyd in Brocken, die nicht am Glase hafteten. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2
Silberferrite aus Orthohydroxyd

Nr.	Es wurden vermischt	Mol- Misch.- Verhältnis $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	Die Analyse der Trockenkörper ergab					$\text{Ag}_2\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3$
			An- gewandte Substanz in g	Fe_2O_3 in g	Ag_2O in g	H_2O (Diff.)		
						in g	in %	
1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + AgNO_3 + NaOH- Lösungen	2 : 1	0,4345	0,1913	0,2036	0,0396	9,11	1 : 1,364
2		2 : 1	0,4020	0,1770	0,1875	0,0375	9,32	1 : 1,369
3		2 : 1	0,2496	0,1084	0,1156	0,0256	10,02	1 : 1,361

Bei der Darstellung von Silberferriten aus Orthohydroxyd ist noch eins zu bedenken. Das Orthohydroxyd ist bekanntlich ein sehr labiler Körper, der schon beim (langsamen) Auswaschen sich verändern kann.²⁾ Um so mehr ist eine Umwandlung in Metahydroxyd oder gar in Oxyd beim Erhitzen in NaOH zu befürchten. Die Konzentration der NaOH, mit der wir arbeiteten, betrug nach vollendeter Synthese etwa 0,6-NaOH, auch bei den Metapräparaten. Inzwischen ist nun in einer mit J. CICHOWSKI²⁾ ausgeführten Untersuchung gefunden worden, daß man das Orthohydroxyd $\frac{1}{2}$ Stunde lang praktisch unverändert in siedender Natronlauge erhitzen kann, wenn ihre Normalität etwa n/1 beträgt, während bei einer 0,6 n-NaOH eine gewisse Dehydratation stattfindet.

¹⁾ A. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 399.

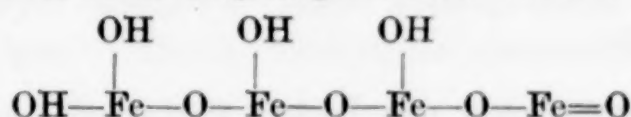
²⁾ Wird in Kürze veröffentlicht.

Unter gleichen Bedingungen wurde dann die Silberferritsynthese ausgeführt und ergab dieselben Resultate wie bei Anwendung einer 0,6 n-NaOH. Nach stattgefundener Ag-Bindung unterliegt also das Orthohydroxyd keiner Veränderung.

Im Vergleich zur eisenigen Säure (Metahydroxyd) bindet das Orthohydroxyd weniger Ag, was auch bei dem mehr basischen als sauren Charakter des Orthohydroxyds (isoelekt. Pkt. $p_H = 7,7$) zu erwarten war. Da das Orthohydroxyd bedeutend reicher an Hydratwasser ist als das Metahydroxyd¹⁾, so ist es wahrscheinlich, daß das Silberferrit aus Orthohydroxyd das vorhandene Wasser ganz oder z. T. konstitutiv gebunden enthält. Bekanntlich können nach HÜTTIG²⁾ auf 1 Mol Fe_2O_3 drei und mehr Mol H_2O gebunden sein. Zumindest aber können wir annehmen, daß das Orthohydroxyd bei den obengenannten Versuchsbedingungen ebensoviel Hydratwasser enthält wie das Metahydroxyd, und das würde auch mit der Ansicht HÜTTIG's³⁾ im Einklang stehen, wonach unter sämtlichen Hydraten des Orthohydroxyds das Einhydrat am reaktionsfähigsten ist. Demnach wäre das aus Orthohydroxyd erhaltene Silberferrit (vgl. Tabelle 2) als $Ag_3H(FeO_2)_4$ aufzufassen; vielleicht ist noch mehr Konstitutionswasser vorhanden.

Die chemische Natur der beiden Ferrihydroxyde

Auf Grund der Zusammensetzung der beiden Silberferrite kann man nun einiges über die Konstitution der beiden Ferrihydroxyde sagen. Das Silberferrit $Ag_3H(FeO_2)_4$ läßt erkennen, daß im Orthohydroxyd nicht alle OH-Gruppen eine gleichartige Stellung einnehmen. Jedenfalls müssen an einem der vier Fe-Atome zwei Hydroxylgruppen sitzen; die anderen Fe-Atome sind vielleicht kettenförmig angeordnet. Bei kettenförmiger Anordnung ergibt sich etwa folgendes Bild:



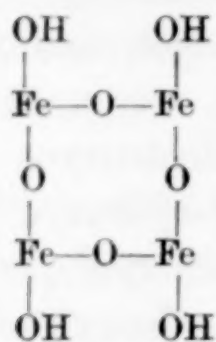
Die Besetzung des ersten Fe-Atoms mit zwei OH-Gruppen führt zu der Annahme zweier, ungleich großer Basendissoziationskonstanten; die eine ist verhältnismäßig groß, so daß selbst im alkalischen Milieu der betr. H durch Ag nicht ersetzt werden kann. Die andere Konstante ist sehr klein, und die betr. OH-Gruppe hat austauschbaren Wasserstoff.

¹⁾ A. KRAUSE, l. c.

²⁾ G. F. HÜTTIG u. H. GARSIDE, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 49.

³⁾ G. F. HÜTTIG u. H. GARSIDE, l. c.

Dagegen ist die Stellung der OH-Gruppen im Metahydroxyd (eisenige Säure) gleichartig. Es wäre zu entscheiden, ob diesem hochmolekularen Körper vielleicht eine ringförmige Struktur zukommt¹⁾:



In der einfachsten Form ist die eisenige Säure (Metahydroxyd) als HFeO_2 bzw. als Einhydrat zu bezeichnen. Nun ergaben gemeinsam mit Frl. H. PTAKOWSKA²⁾ ausgeführte Versuche, daß dieses Hydrat nach dreistündigem Erhitzen bei 230° einen Wassergehalt von 3,70% hatte und stark ferromagnetisch war, nachdem es zuvor auf den Magneten nicht reagiert hatte. Demnach wäre die eisenige Säure identisch mit $\gamma\text{-FeOOH}$. Versuche, ein Silberferrit aus dem $\alpha\text{-FeOOH}$ [BÖHM's Goethit³⁾] darzustellen, führten nach Frl. Z. CZAPSKA²⁾ zu dem überraschenden Ergebnis, daß das $\alpha\text{-FeOOH}$ überhaupt kein Silber bindet.

Zusammenfassend sei also gesagt,

1. Daß die eisenige Säure (Metaferrihydroxyd) wahrscheinlich identisch ist mit $\gamma\text{-FeOOH}$ und (im alkalischen Milieu) Hydroxylgruppen mit beweglichen, reaktionsfähigen Wasserstoffen enthält, die durch Silber austauschbar waren.

2. Das Orthoferrihydroxyd hat Hydroxylgruppen teils mit beweglichen, teils mit unbeweglichen Wasserstoffen.

3. Das $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethit nach BÖHM) hat überhaupt keine Säureeigenschaften.

¹⁾ Die Molekulargewichte der beiden Hydroxyde sind unbekannt. Hier ist der Versuch gemacht, einfachere Gebilde durch solche Strukturformeln zum Ausdruck zu bringen, die auch bei einer großen Anzahl von Eisenatomen prinzipiell dasselbe Bild geben. Das Metahydroxyd (eisenige Säure) ist sicher höhermolekular als das Orthohydroxyd.

²⁾ Die Ergebnisse werden demnächst publiziert.

³⁾ J. BÖHM, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 212.

Posen, Institut für Pflanzenphysiologie und Agrikulturchemie und Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1931.

Bindungswärmen der Kieselhydrate

Von P. A. THIESSEN und O. KOERNER

Mit 2 Figuren im Text

Durch Verseifung von Orthokieselsäure-Äthylester mit einem Gemisch von Wasser und Alkohol gelang die Darstellung reiner Kieselhydrate definierter Zusammensetzung.¹⁾

Von L. SOLANA und E. MOLES²⁾ war versucht worden, unter den von THIESSEN und KOERNER¹⁾ angegebenen Bedingungen einen sehr sorgfältig fraktionierten Orthokieselsäure-Äthylester zu verseifen. Die Hydrolyse gelang dabei in Alkohol-Wassergemischen zunächst nur in sehr geringem Umfange. Dieser Befund schien in Widerspruch zu stehen mit den Erfahrungen, die nicht nur bei häufiger Darstellung der Kieselsäuren durch Verseifung des Äthylesters im „Institut für anorganische Chemie“ zu Göttingen, sondern auch an anderen Stellen gemacht wurden. So erzielten z. B. H. BRINTZINGER und W. BRINTZINGER³⁾, ferner W. BILTZ⁴⁾ und F. MANEGOLD⁴⁾ durch Hydrolyse mit Alkohol-Wassergemisch stets feste Bodenkörper. Inzwischen wurde von E. MOLES⁵⁾ selbst durch Verseifung seines Esters eine gallertige Kieselsäure erhalten, allerdings nach sehr langer Dauer der Hydrolyse.

Die Ursache für die sehr verschiedene Geschwindigkeit der Hydrolyse dürfte nach Auffassung von MOLES⁵⁾ in der verschieden weit getriebenen Reinigung des Esters liegen. Nach den Erfahrungen von MOLES⁵⁾ ist der Orthokieselsäure-Äthylester nach der Destillation noch nicht völlig frei von SiCl_4 oder dessen Polymeren; dieses bleibt in Spuren nach der fraktionierten Destillation dem Ester beigemischt, und bildet bei Berührung mit dem zur Verseifung angewandten Wasser durch Hydrolyse Salzsäure. Diese vermag selbst in Spuren die Verseifung zu beschleunigen.⁶⁾ Durch wiederholte fraktionierte Destillation von

¹⁾ P. A. THIESSEN u. O. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 343; **189** (1930), 168.

²⁾ L. SOLANA u. E. MOLES, Anales Espan de Fisica Quimica, **28** (1930), 171.

³⁾ H. BRINTZINGER u. W. BRINTZINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931) 49.

⁴⁾ Briefliche bzw. persönliche Mitteilungen an den Verfasser. Den Herren Prof. Dr. W. BILTZ u. Dr. F. MANEGOLD dankt der Verfasser verbindlichst für die freundlich gewährte Erlaubnis, von den Mitteilungen Gebrauch machen zu dürfen.

⁵⁾ Briefliche Mitteilung an den Verfasser.

⁶⁾ Die Beschleunigung der Verseifung von Orthokieselsäure-Äthylester durch HCl behandelt ausführlich eine Untersuchung von K. INABA, Abstr. Rikwag. Kenk. Iho **1** (1928), 92.

SiCl_4 weitgehend befreiter Orthokieselsäure-Äthylester benötigt nach den Erfahrungen von MOLES für die Hydrolyse eine sehr lange Zeit.

Für den vorliegenden Zweck der Gewinnung von Kieselhydraten ist eine derart weitgehende Reinigung des Esters überflüssig und wegen der allzu starken Verzögerung der Hydrolyse nicht einmal erwünscht. Die sehr geringen Mengen von Cl-Ionen, die nach der Hydrolyse eines nach EBELMANN¹⁾ oder nach H. und W. BILTZ²⁾ hergestellten Esters im Bodenkörper auftreten, lassen sich aus diesem durch wiederholte Dekantation mit Wasser leicht entfernen, wenn er grob zerteilt ist.

Bei sehr langsam durchgeführter Hydrolyse treten die Kieselsäuren genügend grobkörnig auf, um keine Kapillarkondensation in den Räumen zwischen den einzelnen Körnern zuzulassen. Dabei überschreitet³⁾ bei diesen Körpern der Zerteilungsgrad die Grenze, unterhalb derer eine Abhängigkeit der Dampfspannung von der Korngröße besteht.⁴⁾ Deshalb ist es möglich, nach Isolierung der einzelnen definierten Kieselsäuren $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Orthokieselsäure), $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Pyrokieselsäure), $\text{SiO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (Metakieselsäure) und $2\text{SiO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (Metadikieselsäure) deren Dampfdruckkurven (p - T -Diagramme) als charakteristische Stoffgrößen aufzunehmen.

Die Kenntnis des Verlaufes der Dampfdruckkurven gestattet zunächst einen unmittelbaren Vergleich der Stabilität der einzelnen Kieselsäuren und erlaubt darüber hinaus die Bestimmung der Bindungswärme des Wassers in diesen Hydraten.

Anstieg der p - T -Kurven und relative Stabilität der Kieselhydrate

Die Bestimmung der Dampfdruckkurve bei den verschiedenen Temperaturen erfolgte manometrisch.⁵⁾

Die Fehler der Ablesung blieben innerhalb 0,5 mm Hg. Die normalen Dampfdruckkurven sind dargestellt im Diagramm 1, das gezeichnet wurde auf Grund der Tabelle 1.⁶⁾ Das Diagramm 2 stellt die logarithmischen Dampfdruckkurven dar, deren linearer Verlauf erweist, daß bei den vorliegenden Hydraten die Beziehung gilt:

$$\log P_s = -\frac{A}{T} + B,$$

wie sie analog vom Wasser bekannt ist⁷⁾.

¹⁾ K. EBELMANN, Pogg. Ann. 57 (1846), 331.

²⁾ H. u. W. BILTZ, Übungsbeispiele zur anorg. Chemie.

³⁾ In der Richtung nach größeren Zerteilungen hin.

⁴⁾ P. A. THIESSEN u. O. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 174 bis 178.

⁵⁾ Vgl. P. A. THIESSEN u. O. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 189 (1930), 176.

⁶⁾ Drucke unterhalb 7 mm Hg sind in die Tabelle nicht aufgenommen, da bei diesen geringen Drucken Ablesefehler zu stark ins Gewicht fallen.

⁷⁾ A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1930, § 117.

Tabelle 1

$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{SiO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$		$2\text{SiO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	
T	p (mm Hg)	T	p (mm Hg)	T	p (mm Hg)	T	p (mm Hg)
300	8,5	303,5	8,5	308	8,5	318	7,5
303	10,0	311,5	14,0	310,5	9,5	323	10,0
308,5	15,0	318	21,0	313	11,0	328	12,5
315	23,0	323	28,0	318	15,0	330	14,0
320	30,0	326	33,0	323	20,0	333	15,5
323	36,0			328	25,5	338	19
324,5	39,0					341	22
						343	24

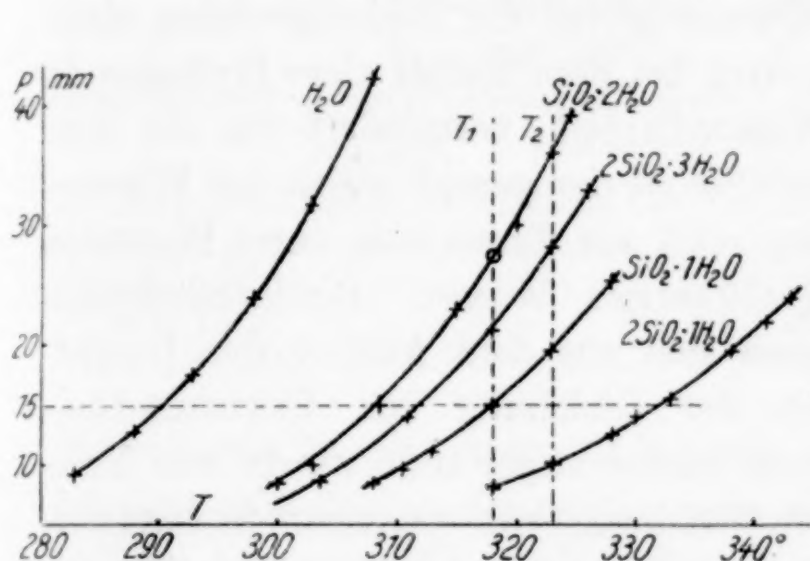


Fig. 1

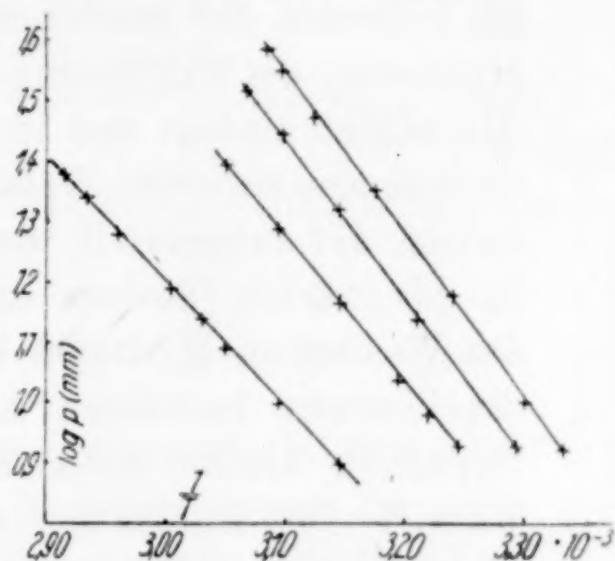


Fig. 2

Wie das Diagramm 1 zeigt, verringert sich die Steigung der p - T -Kurven im Gebiet gleicher Drücke von den höheren nach den niederen Hydraten. Analoge Erfahrungen wurden von W. BILTZ gewonnen bei der Aufnahme der Dampfdruckkurven von Ammoniakaten.¹⁾

Die Steigung der p - T -Kurven gibt in diesen Fällen ein unmittelbares Maß für die relative Stabilität der einzelnen Hydrate. Denn deren Zerfall durch Wasserabgabe an eine Atmosphäre bestimmter Wasserdampfspannung erfolgt, wenn der Dissoziationsdruck der Hydrate größer wird, als der Wasserdampfdruck der Umgebung. Je flacher die Kurven gegen die Temperaturachse des p - T -Diagramms geneigt sind, desto höher ist die Temperatur, bei der ein bestimmter Dampfdruck erreicht wird.

Werden z. B. im vorliegenden Falle die Hydrate in eine Atmosphäre gebracht mit einer Wasserdampfspannung von 15 mm, so

¹⁾ W. BILTZ, Z. phys. Chem. 82 (1923), 692 u. 693; Z. anorg. u. allg. Chem. 130 (1923), 101 u. 102.

beträgt der Unterschied der Zerfallstemperaturen zwischen der Orthokieselsäure ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und der Metakieselsäure ($2\text{SiO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) 24°C (vgl. Diagramm 1).

Bindungswärme des Wassers in den Kieselsäuren

Aus dem Temperaturkoeffizienten der Dampfdruckkurve läßt sich die Bindungswärme des Wassers der vorliegenden Kieselhydrate berechnen. Diese ist ein Maß für deren Stabilität, das den Vorteil bietet, die Kieselsäuren in ihrer Stabilität mit anderen Hydraten vergleichen zu können. Die Bindungswärme läßt sich bestimmen als Differenz der gesamten Wärme (gleich der Bildungswärme eines Hydrates), die aufgenommen wird bei dem Zerfall eines Hydrates in das nächst niedere und in Wasserdampf, vermindert um die Verdampfungswärme des Wassers. Sie ist demgemäß gleich der Wärmemenge, die aufgewandt werden muß zur Zersetzung eines Hydrates in das nächst niedere und flüssiges Wasser. Bindungswärmen des Wassers in Hydraten lassen sich aus dem Anstieg der Dampfdruckkurven berechnen nach der Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON¹⁾, die für diesen Zweck zuerst angewandt wurde von FROWEIN.²⁾ Die Integration der Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON über ein kurzes Temperaturintervall ergibt unter gewissen Vereinfachungen, die für kleine Drucke zulässig sind¹⁾, für die molekulare Bindungswärme des Wassers in Hydraten die Formel:

$$\bar{l} = 2,303 \cdot R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_{k_2} p_{w_1}}{p_{k_1} p_{w_2}}.$$

\bar{l} = mittlere molekulare Bindungswärme des Wassers im Intervall $T_2 - T_1$.

p_{k_1} und p_{k_2} = Dissoziationsdrucke des Hydrates bei T_1 und T_2 .

p_{w_1} und p_{w_2} = Dampfspannungen des Wassers bei T_1 und T_2 .

Von FROWEIN wurden aus Dampfdruck-Temperaturmessungen bei einer Reihe von Hydraten Bindungswärmen berechnet, die in guter Übereinstimmung standen mit den von J. THOMSEN³⁾ unmittelbar kalorimetrisch gemessenen Werten.

Für die Messungen an den vorliegenden Hydraten wurden als Grenzwerte des Temperaturintervalls die Temperaturen $T_1 = 318^\circ$ (45°C) und $T_2 = 323^\circ$ (50°C) gewählt, da für diese Werte an den

¹⁾ Vgl. A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1930, § 131.

²⁾ P. C. F. FROWEIN, Z. phys. Chem. 1 (1887), 5—14.

³⁾ J. THOMSEN, vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN Tab. 157d, S. 463.

vorliegenden Hydraten Tensionswerte unmittelbar gemessen worden waren.¹⁾ Die Dampfspannungen des Wassers P_{w_1} und P_{w_2} , die zur Berechnung notwendig waren, wurden den Wärmetabellen der P.-T. Reichsanstalt²⁾ entnommen.

Die Ergebnisse der Berechnung der molekularen Bindungswärmen für die Temperatur $\frac{T_2 + T_1}{2} = 320,5^\circ$ abs. sind dargestellt in Tabelle 2.

Tabelle 2

Bindungswärme des Wassers in Kieselhydraten

 $T_1 = 318^\circ (45^\circ \text{C}); P_{w_1} = 71,9 \text{ mm Hg}$ $T_2 = 323^\circ (50^\circ \text{C}); P_{w_2} = 92,5 \text{ mm Hg}$

Hydrat	P_1 mm Hg	P_2 mm Hg	\bar{l} (320,5 °) kcal
$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27,2 ³⁾	36	1,2
$2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	21	28	1,5
$\text{SiO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	15	20	1,5
$2\text{SiO}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	7,5	10	1,5

Nach dieser Tabelle zeigt das höchste hier untersuchte Kieselhydrat, die Orthokieselsäure, die relativ geringste Bindungswärme. Die molekularen Bindungswärmen des Wassers in den anderen Kieselhydraten zeigen indes nicht den Gang, der an sich aus der verschiedenen Steigung der Dampfdruckkurven erwartet werden darf. Die Ursache dafür liegt wohl darin, daß die Genauigkeit der Dampfdruckmessungen im vorliegenden Falle nicht hinreicht, um die kleinen Unterschiede der Bindungswärmen zahlenmäßig zu erfassen.

Unabhängig davon ist aber zu erkennen, daß die Bindungswärmen des Wassers in den Kieselhydraten durchweg sehr gering sind; sie sind viel niedriger als sie bei anderen Kristallhydraten gefunden wurden beim Übergang des höchsten Hydrates in das nächst niedere.⁴⁾

Die kleine Bindungswärme des Wassers in den Kieselsäuren läßt die geringe Stabilität dieser Hydrate gegen Erwärmung und gegen austrocknende Faktoren als vollkommen verständlich erscheinen.

¹⁾ Bei der Orthokieselsäure ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wurde der Druck für die Temperatur 318° durch graphische Interpolation ermittelt.

²⁾ Wärmetabellen der P.-T. Reichsanst. (HOLBORN, SCHEEL, HENNING), Braunschweig 1919.

³⁾ Graphisch interpoliert.

⁴⁾ Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Aufl., Tab. 157 d, S. 463.

Sie bestätigt darüber hinaus die von HÜTTIG¹⁾ vertretene Meinung, nach der solche Oxydhydrate in ihrer Stabilität nicht zu vergleichen seien mit Hydroxyden und Säuren, wie z. B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und H_2SO_4 .

Die geringe Bindungswärme des Wassers in diesen Hydraten macht es ferner verständlich, daß auch in flüssigem Wasser bei niederen Temperaturen in langen Zeiträumen eine Alterung durch Ausbildung des energieärmsten Zustandes²⁾ eintritt; denn die Zerfallswärme dieser Hydrate ist zu gering, um den Ablauf eines Prozesses zu verhindern, wie z. B. des Überganges von einem Zustande höherer zu einem Zustande niederer räumlicher Energie, bei dem eine nicht unerhebliche Energie frei wird.³⁾

Zusammenfassung

1. Die Stabilität der einzelnen definierten Kieselsäuren wird verglichen durch die Steigung der Dampfdruckkurven. Die Stabilität der einzelnen Kieselhydrate nimmt ab von den niederen zu den höheren Hydraten.

2. Die molekulare Bindungswärme des Wassers in den Kieselsäuren wird aus dem Anstieg der Dampfdruckkurven berechnet. Sie beträgt 1,2—1,5 kcal und ist damit wesentlich niedriger als bei vielen anderen Kristallhydraten. Daraus erklärt sich die verhältnismäßig geringe Stabilität der Kieselsäuren.

¹⁾ Vgl. z. B. A. GUTBIER, G. F. HÜTTIG u. H. DÖBLING, Ber. 59 (1926), 1242, Abs. 1.

²⁾ Vgl. z. B. A. SIMON, O. FISCHER u. TH. SCHMIDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 107.

³⁾ Es sei in diesem Zusammenhange erinnert an die Rekaleszenzerscheinungen an Oxydhydraten; vgl. J. BÖHM, Koll.-Ztschr. 42 (1927), 281 und F. FLAKE, Über Chromoxydhydrate, Inaugural-Dissertation Göttingen 1931, Abs. 9.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität, März 1931.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1931.

Über Ammoniakgelatine

VON WILHELM BILTZ UND OTTO RAHLFS

Mit 3 Figuren im Text

Über den Ersatz von Wasser durch Ammoniak in Hydraten liegt eine reiche Erfahrung vor, aber über Ammoniak als Quellungs-
mittel ist nichts oder nichts Quantitatives bekannt. Als wir bemerkten,
daß beim Behandeln wasserhaltiger Gelatine mit verflüssigtem Am-
moniak („Ammoniak-Extraktionsverfahren“¹⁾) ein gequollener Leim
entsteht, sind wir daher dieser Erscheinung mit einigen Versuchen
nähergetreten.

Als Ausgangsmaterial stand uns eine durch Elektrodialyse ge-
reinigte Schweinfurter Emulsionsgelatine Nr. 764 zur Verfügung, die
uns freundlicherweise die I. G. Farbenindustrie A.-G. durch Vermitt-
lung von Herrn J. EGGERT überlassen hatte. Die Zusammensetzung
der Gelatine war die folgende:

Zusammensetzung der benutzten lufttrockenen Gelatine	
Trockenverlust bei 100—105° im Vakuum über P_2O_5 . . .	15,80%
Aschengehalt, durch Verglühen (ohne Abrauchen des Glüh- rückstandes mit Säure) bestimmt	0,09%
Stickstoffgehalt nach KJELDAHL	14,87%
Umgerechnet auf Trockensubstanz	17,66%

Läßt man auf die Gelatine bei der Temperatur des Kohlensäure-
schnees verflüssigtes Ammoniak einwirken, so quillt die Masse auf und
man erhält schließlich einen sehr zähflüssigen, in dünner Schicht
durchsichtigen, gelblichen „Ammoniakleim“, der unter diesen Be-
dingungen mit scharfer Trennungsfläche von dem überschüssigen
Ammoniak gesondert bleibt. Diese Leimbildung wird durch Um-
rühren beschleunigt, tritt aber auch ohne Umrühren ein. In kaltem
Wasser (0° bis 20°) verhält sich Gelatine etwas anders; die einzelnen

¹⁾ Literatur über Ammoniak-Extraktionen: Extraktion von Salzhydraten:
W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 351; von Kieselsäuren:
W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. Elektrochem. **33** (1927), 491; Z. anorg. u. allg. Chem.
172 (1928), 273; von Tonerdehydraten: W. BILTZ u. G. A. LEHRER, Z. anorg.
u. allg. Chem. **172** (1928), 292; von manganiger Säure: W. BILTZ, Nachr. v. d.
Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 4. Juli 1930; Engl. Pat. 327481; Chem. Zbl. 1930,
II, 280.

Gelatinebrocken quellen zwar ebenfalls sehr stark, bleiben aber deutlich voneinander getrennt. Mit Wasser entsteht der Leim erst bei höherer Temperatur, mit Ammoniak schon bei -78° . Als eine bereits mit Ammoniak extrahierte, im übrigen aber unveränderte Gelatine in einem Druckrohre einige Tage bei Raumtemperatur ($+15^{\circ}$) mit verflüssigtem Ammoniak in Bewegung erhalten blieb, änderte sich das Erscheinungsbild insofern, als der zähe, sich über die Wand des Rohres verteilende Ammoniakleim fast undurchsichtig weiß wurde, wie man dies vom Umschlagpunkte des Kieselgels kennt; im übrigen blieb aber die Trennung von Gelatine und flüssigem Ammoniak scharf und beim Wiederabkühlen auf -78° nahm der Leim wieder sein früheres gelbklares Aussehen an. Etwas Gelatine hatte sich in dem Ammoniak gelöst; 10 cm^3 des bei -78° mit Gelatine gesättigten Ammoniaks enthielten etwa 20 mg. Ganz ähnlich war die Erscheinungsfolge, als man den Versuch im Druckrohre bei Temperatursteigerung bis auf $+45^{\circ}$ ausdehnte; hierbei bemerkte man indessen, wie von $+20^{\circ}$ an aufwärts die Ammoniakschicht trübe wurde; von der bei tiefer Temperatur in Ammoniak gelösten Gelatine fiel offenbar bei erhöhter Temperatur ein Teil aus; bei Zimmertemperatur verschwand die Trübung wieder. Die scharfe Grenzfläche blieb bis $+45^{\circ}$ bestehen. Gelatine ist also auch unter diesen Bedingungen in Ammoniak nur begrenzt quellbar.

Zur erschöpfenden Extraktion von Gelatine mit Ammoniak bediente man sich entweder des früher für solche Zwecke benutzten Gerätes¹⁾, jedoch ohne die Glasfritte, die durch den Leim verklebt worden wäre, und brachte die zu extrahierende Gelatine mit dem Ammoniak durch gelegentliches Umrühren in eine innigere Berührung. Oder man benutzte ein gewinkeltes Rohr, ähnlich einem Faradayrohr, in dessen einem Teil das Extraktionsgut lag und in dessen anderem sich der Extrakt sammelte, wenn das Ammoniak abwechselnd mit dem Extraktionsgute in Berührung blieb oder in den anderen Schenkel abgegossen und von da wieder zurückdestilliert wurde. Die Extraktion der Gelatine wurde so mit gelegentlich erneuertem Ammoniak in einem ersten Versuche 25mal und in einem zweiten 50mal wiederholt. Daß damit eine Grenze erreicht war, beweist der in beiden Präparaten wenig verschiedene Restbetrag an Wasser (vgl. Tabelle 1). Leider ließ sich das Ende der Extraktion hier nicht wie sonst daran erkennen, daß das Ammoniak bei der Tempe-

¹⁾ Abgebildet: Z. Elektrochem. **33** (1927), 492, Fig. 1; Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 358, Fig. 1.

ratur des Kohlensäureschnees erstarrte, wenn es wasserfrei und somit also ohne weitere Wirkung auf das Extraktionsgut blieb; vielleicht ist es die vorerwähnte Löslichkeit der Gelatine, die verhindert, daß das flüssige Ammoniak bei seinem normalen Erstarrungspunkte kristallisiert.

Zur Analyse des Extraktionsgutes wurde ein sog. „Zimmertemperaturpräparat“¹⁾ hergestellt, d. h. man ließ aus dem ammoniakfeuchten Präparat so viel wegdestillieren, daß der Rest sich ohne weiteren Ammoniakverlust handhaben und wägen ließ. Die dabei zurückbleibende Ammoniakmenge ist von Zufälligkeiten abhängig, charakteristisch ist aber der Wassergehalt des Stoffes und zwar bleibt dieser der gleiche, wenn man zu einem solchen Zimmertemperaturpräparat auf dem Wege des tensimetrischen Abbaues gelangt, d. h. also den Ammoniaküberschuß nicht einfach wegdestillieren läßt, sondern in tensieudiometrisch gemessenen Anteilen systematisch entnimmt. Von den beiden Präparaten der Tabelle 1 ist das erste ein gewöhnliches Zimmertemperaturpräparat, das zweite ein Endprodukt eines tensimetrischen Abbaues.

Tabelle 1

	Präparat I Extraktionsrückstd.	Präparat II Abbaurückstand
1 g Präparat enthielt Gesamtammoniak	52,4 mg NH ₃	31,2 mg NH ₃
Im Trockenrückstand von 1 g Präparat zurückgeblieben	6,6 mg NH ₃	6,0 mg NH ₃
Also beim Trocknen entwichen:	45,8 mg NH ₃	25,2 mg NH ₃
Gesamt-trockenverlust von 1 g Präparat	61,5 mg NH ₃ + H ₂ O	43,5 mg NH ₃ + H ₂ O
Also H ₂ O-Gehalt des Präparats:	15,7 mg H ₂ O	18,3 mg H ₂ O
Zusammensetzung des Präparats in %:	1,57% H ₂ O 0,66% NH ₃ 4,58% NH ₃	1,83% H ₂ O 0,60% NH ₃ 2,52% NH ₃
a. d. D.	93,2% Gelatine- substanz	95,05% Gelatine- substanz

Die Analyse der Präparate (Tabelle 1) gestaltete sich einigermaßen umständlich. Den Gehalt der Proben an Ammoniak fand man durch Auswertung einer Gesamtstickstoffbestimmung nach KJELDAHL unter Berücksichtigung des natürlichen Gehaltes der Gelatine an organisch gebundenem Stickstoff. Durch Vakuumtrocknung über P₂O₅ bei 100 bis 105° verloren die Proben das gesamte Wasser, von Ammoniak aber nur die Hauptmenge; einen kleinen Teil hielt die Gelatine selbst unter diesen ziemlich eingreifenden Bedingungen,

¹⁾ Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 293.

wahrscheinlich infolge ihrer Säurenatur oder ihres Säuregehaltes zurück; er wurde wiederum unter Berücksichtigung des natürlichen Stickstoffgehaltes der Gelatine im Trockenrückstande des Präparates nach KJELDAHL ermittelt. Die Differenz des Gesamtammoniaks und des beim Trocknen in den Präparaten verbliebenen Ammoniaks ergab das beim Trocknen verflüchtigte Ammoniak und die Differenz dieses Betrages gegen den Gesamttrockenverlust schließlich die Menge Wasser, die in den Extraktionsrückständen vorhanden war.

Wie bereits erwähnt, hängt der Ammoniakgehalt der Präparate von Zufälligkeiten ab und in der Tat ist er bei den beiden Präparaten der Tabelle sehr verschieden. Auch dem kleinen Betrage des durch die Gelatine zurückgehaltenen NH_3 -Restes (0,66 bis 0,60 %) möchten wir keine besondere Bedeutung beimessen; er entspricht der Größenordnung des Säuretiters der Gelatine. Wohl aber ist es auffällig, daß durch sehr lange und zwar sehr verschieden lange Behandlung mit dem bekanntlich sehr stark trocknenden Ammoniak der Gelatine ein bestimmter, 1,6 bis 1,8 % betragender Wasserrest, nicht zu entziehen war. Man hat danach eine gewisse Berechtigung, dieses Wasser als besonders gebunden zu betrachten, also von einem „Gelatinehydrat“ zu sprechen. Wenn man das dieser Wassermenge äquivalente Gelatinegewicht ausrechnet, so findet man 1070 bzw. 930, d. h. Beträge, wie die sonst gefundenen Äquivalentgewichte der

Gelatine. Der modernste Wert dieser Art ist wohl der von FERGUSON und BACON¹⁾ zu 1090 bestimmte. Ältere Versuche²⁾ hatten Äquivalentgewichte von etwa 900 ergeben.

Über die Menge und die Bindungsfestigkeit des Quellungsammoniaks in der Gelatine unterrichtet der

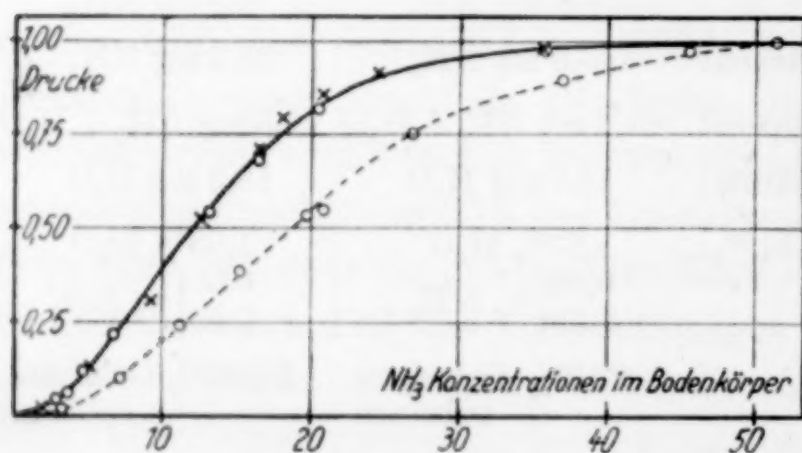


Fig. 1. o Ammoniakgelatine

Ausgezogene Kurve: extrahierte Gelatine mit NH_3
Gestrichelte Kurve: bei 100° getrocknete Gelatine mit NH_3 . x Wassergelatine nach KATZ

bei $-78,5^\circ$ durchgeführte tensioudiometrische Abbau eines gequollenen frischen Extraktionsgutes (Fig. 1, ausgezogene Kurve). Der

¹⁾ A. L. FERGUSON u. E. K. BACON, Journ. Am. Chem. Soc. **49** (1927), 1933.

²⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei A. L. FERGUSON u. E. K. BACON; ferner bei W. BILTZ, Z. phys. Chem. **91** (1916), 716.

Gehalt des Bodenkörpers an Ammoniak wurde nach Beendigung des Abbaues aus der Analyse des Rückstandes (vgl. Tabelle 1, Präparat II) und den tensieudiometrisch gemessenen Ammoniakanteilen ermittelt. Die Einstellungen erfolgten glatt auch bei den ammoniakärmeren Bodenkörpern innerhalb 1 Stunde und mit einer entsprechenden, hinreichenden Konstanz. In Fig. 1 sind die Konzentrationen in Millimolen Quellungsmittel auf 1 g Gelatinetrockensubstanz angegeben, die Drucke als Bruchteile des Sättigungsdruckes des reinen Quellungsmittels. Die Kurve weist die für Quellungerscheinungen charakteristische S-förmige Gestalt auf, wie sie besonders von J. R. KATZ an so vielen Beispielen demonstriert worden ist¹⁾. Die Wesensverwandtschaft der Quellung mit verflüssigtem Ammoniak und der mit Wasser ist hiermit dargetan. Aber darüber hinaus läßt sich für den vorliegenden Fall eine freilich wohl mehr zufällige Identität feststellen. In die ausgezogene Kurve der Fig. 1 sind in den zuständigen Maßstäben die von KATZ²⁾ für das System Wasser/Gelatine beobachteten Werte eingetragen; sie liegen fast genau auf unserer Kurve. Offenbar besitzt hier bei $-78,5^{\circ}$ das Ammoniak dieselbe Quellungswirkung, wie Wasser von Zimmertemperatur. Bei minder gut „übereinstimmenden“ Zuständen der Quellungsmittel ist das nicht der Fall (vgl. in dem Abschnitte über „Quellungsvolumen“ weiter unten).

Die Fig. 1 enthält eine zweite, gestrichelt gezeichnete Quellungskurve ähnlicher Gestalt. Das Ausgangsmaterial für diesen Versuch war eine bei 100° völlig entwässerte Gelatine, aus der der Ammoniakleim durch Überlagern von Ammoniak hergestellt war. Auch hier verlief die Aufnahme der Isotherme völlig glatt.³⁾ Wie die kleineren Drucke der ammoniakärmeren Bodenkörper zeigen, ist das Ammoniak hier ein wenig fester gebunden. Das könnte überraschen, weil nach der Theorie der Quellung vom Standpunkte der Gitterenergie⁴⁾ eine Verdichtung des Quellungsgutes, wie sie im allgemeinen bei höherer Temperatur eintritt, der Aufnahme und Verankerung von Quellungsfüssigkeit entgegenwirkt. Im vorliegenden Falle ist indessen bei der Vorbehandlung der Gelatine bei 100° zugleich eine endgültige Be-

¹⁾ J. R. KATZ, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 3 (1924), 372ff.

²⁾ J. R. KATZ, Kolloidchem. Beih. 9 (1917), 89.

³⁾ Das war nicht mehr der Fall, als man versuchte, den Abbau bei höherer Temperatur (0°) fortzusetzen. Mit der unter dieser Bedingung zäh zerflossenen Masse ließen sich auch nach Tagen keine verläßlichen Druckeinstellungen erhalten.

⁴⁾ W. BILTZ, Koll-Ztschr. 36 (1925), 49.

freierung von Wasser eingetreten und es könnte sein, daß diese schärfere Trocknung die etwas festere Bindung des an Stelle des Wassers aufgenommenen Ammoniaks zur Folge hat. Wir möchten dem ersten Versuche mit dem keiner Degeneration irgendwelcher Art ausgesetzten, durch Extraktion erhaltenen Präparate ein größeres Gewicht beimessen, als diesem zweiten.

Zur Bestimmung des Quellungsvolumens von Ammoniakgelatine im Vergleiche mit Wassergelatine diente eine Versuchsanordnung ähnlich der von LOTTERMOSER¹⁾ beschriebenen (Fig. 2).

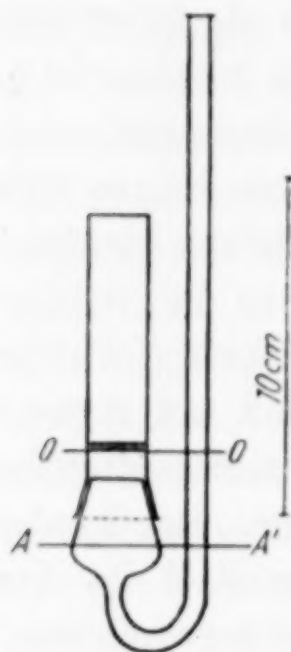


Fig. 2

Auf ein U-Rohr mit Konusschliff konnte, mit Drahtspiralen an Glashaken gesichert, ein gerades Rohr mit einer Glasfritte (Quecksilbersperrventil Schott & Gen., Jena „G. 4“) aufgesetzt werden. Der Inhalt des Gefäßes zwischen der Frittenplatte und der gleich hohen Nullmarke 0/0 an dem Steigrohre rechts war durch Auswägen mit Quecksilber (z. B. zu 201,52 g) bestimmt worden. Man beschickte das U-Rohr zunächst mit einem Teile dieses Quecksilbers bis etwa zur Höhe A/A', brachte die gewogene Gelatine und die Quellungsflüssigkeit auf die Quecksilberoberfläche, ließ die Quellung sich mindestens 12 Stunden hindurch vollziehen und ergänzte die Quecksilbermenge auf den vorher ermittelten Vollbetrag; dem Volumen der gequollenen Masse entsprach dann die Höhe des Quecksilbers in dem kalibrierten Steigrohre oberhalb der Nullmarke. Nicht gebundene Quellungsflüssigkeit war durch die Fritte in den oberen Raum des Aufsatzrohres gedrückt. Die Steighöhe des Quecksilbers wurde mehrere Stunden hindurch auf Konstanz geprüft. Kontrollmessungen mit dem gleichen Quellgut gaben keine größeren Unterschiede als 1 mm. Als Probesubstanz diente die lufttrockene Gelatine. Die Temperatur war bei den Versuchen mit Wasser eine in einer Thermosflasche hinreichend konstant gehaltene „Zimmertemperatur“. Bei den Quellungsversuchen mit Ammoniak durfte die Temperatur den Siedepunkt des Ammoniaks ($-33,5^{\circ}$) nicht überschreiten und die Erstarrungstemperatur des Quecksilbers nicht unterschreiten; man tauchte das U-Rohr in ein mit flüssigem Ammoniak beschicktes Zylinderglas, das in einer Kältemischung von -35° stand.

¹⁾ A. LOTTERMOSER u. H. RADESTOCK, Z. angew. Chem. 40 (1927), 1506.

Die Quellungsvolumina von 1 g lufttrockener Gelatine (vgl. Tabelle 2, letzte Spalte) schwankten ziemlich stark; aber es ist weder

Tabelle 2
Quellungsvolumina von Gelatine

Einwaage in g	t°	Überdruck in mm Hg	Quellungsvolumen von 1 g Gelatine in cm^3
I. Versuche mit Wasser			
0,1095	17,5	24	7,2
0,117	18	76 ¹⁾	6,7
0,201	15	30	6,4
0,364	17	85	6,9
0,411	16	134	8,1
0,495	16	135	7,5
II. Versuche mit Ammoniak			
0,072	−35	37 ¹⁾	2,5
0,207	−34	15	2,0
0,317	−35	26	2,3
0,413	−36	31	2,4

eine Abhängigkeit von der Größe der Einwaage, noch eine solche von dem mit jener normalerweise in ursächlichem Zusammenhange stehenden Überdrucke im Steigrohre wahrzunehmen. Man darf also mitteln und schließen, daß das Quellungsvolumen von 1 g Gelatine mit Wasser etwa 7 cm^3 , mit Ammoniak etwa $2,3 \text{ cm}^3$ betrug. Das spezifische Gewicht unserer Gelatine bestimmten wir unter Quecksilber im sog. Schwanenhalspyknometer²⁾ zu 1,380 (25°).³⁾ Das Volumen eines Gramms Gelatine beträgt somit $0,725 \text{ cm}^3$ und man sieht, daß beim Quellen mit Wasser dieser Raum verzehnfacht, beim Quellen mit Ammoniak etwa verdreifacht wurde. Aber die Bedingungen sind nicht die gleichen; das Ammoniak war nahe seinem Siedepunkte und sicherlich damit in seiner Quellungswirkung gegenüber dem Wasser benachteiligt.

Anhang. Typische Quellungskurven erhielten wir noch mit Ammoniak/Eiweiß und Ammoniak/Zellulose.⁴⁾ In Fig. 3 sind die von ERICH RAHLFS bestimmten Quellungskurven von Zellulose wiedergegeben. Das erste Präparat (Abbaukurve mit Kreuzen ge-

¹⁾ Bei diesen Versuchen war mehr als der nötige normale Völlbetrag an Quecksilber aufgefüllt worden; das Quellungsgut stand also unter einem etwas höheren Drucke, als durch die Größe der Einwaage bedingt war.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 150 (1925), 11.

³⁾ J. EGGERT u. J. REITSTÖTTER, Z. phys. Chem. 123 (1926), 366, Anm. 1, fanden nach der Schwebemethode 1,328—1,343 (20°).

⁴⁾ Die Quellbarkeit von Zellulose in verflüssigtem Ammoniak ist von G. BERNARDY, Z. angew. Chem. 38 (1925), 1195, beobachtet worden.

kennzeichnet) war eine gewaschene und bei 100° über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Ramiefaser, die im Reaktionsgefäße des Tensieudimeters der Einwirkung von Ammoniak aus-

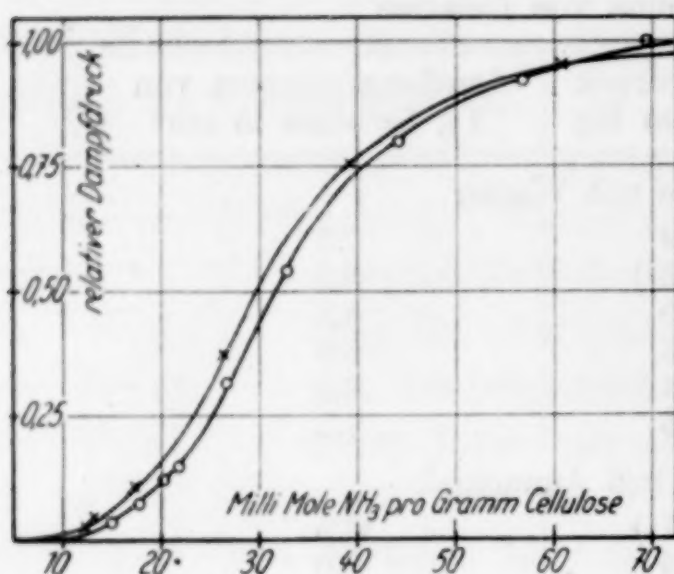


Fig. 3

gesetzt wurde. Das zweite Präparat war eine ebenso vorbehandelte Ramiefaser, die aber dann mit 13 g NaOH und 100 g Wasser (pro 1 g Substanz) 24 Stunden bei Zimmertemperatur mercerisiert, mit 30%iger Ammoniakflüssigkeit gewaschen und schließlich dem Ammoniakextraktionsverfahren unterworfen war. Das Zimmertemperaturpräparat enthielt auf 1 Mol $C_6H_{10}O_5$ noch 0,07 Mol H_2O und 0,43 Mol NH_3 . Beide Präparate gaben fast übereinstimmende Quellungskurven. Die Aufweitungsarbeit, die die Mercerisierung mit Natronlauge bei dem zweiten Präparate geleistet hatte, ist offenbar bei dem ersten Präparate durch das Ammoniak allein nachträglich besorgt worden.

**Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorgan. Chemie.
Göttingen, Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1931.

Berichtigung

zur Abhandlung M. PRYTZ: „Hydrolysemessungen in Lösungen von Berylliumhalogeniden“. Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 103.

Während der Drucklegung ist an mehreren Stellen das Ionenzeichen für das Ion $Be_2(OH)_2^{++}$ bzw. Be_2O^{++} weggefallen, nämlich:

Seite 103, Zeile 14, 16 und 20 von oben, Seite 110, Zeile 8 von oben, Seite 111, Zeile 3 von oben und Zeile 2 von unten.